#### (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

# (19) 世界知识产权组织国际局



- LIBER DE BUNDER IN BEREIR STEN EERN EERN BEREIR BUILE IN HE BEREIR STEN EERN BETER BETER EER BEREIR BEREIR BEREIR HERT

(43) 国际公布日: 2005年9月1日(01.09.2005)

PCT

(10) 国际公布号: WO 2005/080489 A1

(51) 国际分类号<sup>7</sup>: C08L 1/02, 5/00, C08B 37/00, C07H 3/00, 5/06, 23/00, C05F 5/00, 11/00, D06M 15/03, A23K 1/02, 1/06, A61L 15/08, 24/08, A61K 7/16, B01J 20/24, B01D 53/34, 71/08

(21) 国际申请号:

PCT/CN2005/000132

(22) 国际申请日:

2005年1月31日(31.01.2005)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

2004年09月23日(23.02,2004) CN 200410101965.6 2004年12月19日(19.12.2004) CN

(71)(72) 发明人/申请人: 张才腾(ZHANG, Caiteng) [CN/CN]; 中国台湾省台北市双城街18巷14号3F, Taiwan 104 (CN)。

(74) 代理人: 北京中原华和知识产权代理有限责任公司 (BEIJING ZHONGYUAN HUAHE INTELLECTUAL PROPERTY AGEN); 中国北京市 朝阳区北辰东路8号汇宾大厦A座909室, Beijing 100101 (CN)。 (81) 指定国(除另有指明,要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(除另有指明,要求每一种可提供的地区保护): ARIPO(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

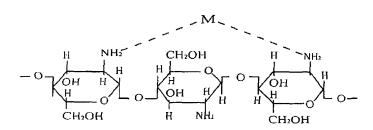
本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号,请参考刊登在每期 PCT公报期刊起始的"代码及缩写符号简要说明"。

[见续页]

- (54) Title: A SOLUTION OF METAL-POLYMER CHELATE (S) AND APPLICATIONS THEREOF
- (54) 发明名称: 金属错体聚合物溶液及其应用



(57) Abstract: The present invention discloses a solution of metal-polymer chelate (s) and applications thereof. The solution is prepared as follows: the carbohydrate, and/or the polymer having hydroxyl, and/or the polymer having hydroxyl, amino and/or carboxyl, are dissolved in an aqueous R-COOH solution, further, the resulting solution is mixed with metal salts, and/or amine, and/or ammonia uniformly. The metal-polymer chelate (s) solution can be used in many fields, such as oxidation reaction, condensation, crack reaction, oxidising condensation, artificial chitosan solution, artificial aminoglucose, purification of proteins and metabolites thereof, biologic catalyst of metal-ferment, increasing the activity of dry proteins-ferment, antiseptic, biochemistry reaction of ferment, gas detection, system for preserving fungus, culture medium for cell multiplication, medical treatment, plants, semiconductor, nanofiltering, preparation of nanometre material, battery, nano-ceramics, nano-plastics, nanofabric, nano-inorganics, LCD and biological chip. The solutions of metal-polymer chelates used in the above fields possess the functions such as chemical activity, removing toxic gas and dealing with liquid waste.

#### (57) 摘要

本发明关于一种金属错体聚合物溶液及其应用。其中的金属错体聚合物由水和 R-COOH 溶解醣类分子和/或具有羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类的聚合物、金属盐和/或氨或胺类物质混合均匀而成。金属错体聚合物溶液,广泛应用于氧化反应、缩合反应、裂解反应、氧化缩合反应、侦测气体、人工仿制甲壳质溶液、人工仿制氨基葡萄糖、杀菌剂、发酵用生化反应、生物蛋白及其代谢物纯化、金属酵素生物催化剂、乾式中促进蛋白酵素增加活性、菌保存系统、油品、植物、半导体、纳米过滤、制造纳米材料、纳米无机物、纳米陶瓷、纳米塑料、纳米纺织、电池、液晶、生物芯片等技术领域。其在上述反应中具有化工、除去气体、处理废溶剂液体等功效。

## 金属错体聚合物溶液及其应用

## 技术领域

本发明涉及一种金属聚合物溶液及其应用,特别是涉及一种关于缩合反应溶液、氧化缩合反应溶液和其它反应溶液的金属错体聚合物溶液及其应用,该金属错体聚合物溶液应用于各种触媒反应、侦测气体、人工仿制甲壳质溶液、人工仿制氨基葡萄糖、杀菌剂、发酵用生化反应、生物蛋白及其代谢物纯化、金属酵素生物催化剂、乾式中促进蛋白酵素增加活性、基因工程、菌保存系统、细胞或菌或蛋白酵素培养基、医疗、油品、植物、半导体、纳米过滤、制造纳米材料、纳米无机物、纳米陶瓷、纳米塑料、纳米纺织、电池、液晶、生物芯片等应用及多种化工领域,或去除有机溶剂气体和其它气体及在处理溶剂液体等。

## 背景技术

15

25

30

35

一般来说,缩合反应为化工制程重要单元,众所皆知,苯乙烯气体变成聚苯乙烯固体,单体气体变成固态聚合物,皆为缩合聚合反应的作用,但聚合反应有时也需起始反应(局部氧化反应)来搭配,才能反应成功。早期缩合反应的触媒构造甚是复杂,而且起始反应(局部氧化反应)和缩合反应是分开的,不像现今发明氧化缩合可以一起反应,对于安定性较高气体非氧化缩合不足以一起反应,有些还要高温高压反应才能达成,所投资的成本,财力物力浩大可想而知,但现今本发明却简单就可达成。再者,具有缩合反应和氧化缩合反应和其他反应性能处理有机溶剂气体和其他气体的触媒药剂和载体,也是少有的,早期只有吸附与中和酸碱气体结构的载体,并没有直接可以处理溶剂气体的载体,早期的反应载体寿命非常短暂,但现今因羟丙基甲基纤维素和其他特殊官能基物质的生理活性寿命却可以无限延长,并可以发展成为含金属离子人工合成仿制的甲壳质溶液,成为高效率、高密度、高活性、长寿命的生物载体。利用金属错体聚合物溶液来侦测气体并成为金属酵素生物催化剂也是罕见。

更可以发展成前所未有的生化发酵系统和酵素固定系统。以前菌的固定和保存要靠氮气来保存才会长久,而且培养和纯化并不容易,常常容易污染,过一段时间就需要更换载体。菌的浓度也无法达到高阶,力价强度也是有限,培养时常常要考虑营养来源的代谢问题,但这用羟丙基甲基纤维素仿制的甲壳质溶液或甲壳质或腐植酸在特定的结合下却可以不用考虑营养源代谢问题。代替以前老旧培养基,来做菌和酵素和核酸和细胞体强而有力的培养,并发展生物蛋白及其代谢物纯化的应用。在纳米科技的时代,金属溶液乾燥后一般只在 10-6 米状态,要变成纳米 (10-9米)等级,一

般要经过 sol-gel 凝胶法转换为有机金属才能达成, 化学制程也甚是艰巨复杂, 但现今在新的发酵系统里面就可以达成纳米化和纳米过滤和纳米陶瓷和纳米塑料、纳米纺织的应用。废溶剂液的处理也是一样, 因有这快速常温的缩合反应和氧化缩合反应, 前所未有的, 不可行的废溶剂处理也便成可以处理了。

可见,上述现有的技术仍存在有诸多的缺陷,而亟待本发明加以进一步改进。为了解决现有的技术缺陷,相关厂商莫不费尽心思来谋求解决之道,但长久以来一直未见适用的设计被发展完成,此显然是相关业者急欲解决的问题。

一般都知道,羟丙基甲基纤维素是广泛存在于植物、树林的纤维素,为一种天然纤维聚物。 在自然界中,羟丙基甲基纤维素的生理活性具有机能特性,对人体无毒无刺激过敏反应,与人体具有很好的生物相容性,无抗体反应,用在化工可相溶重金属及众多一价、两价或三价的金属离子,一般人最多只知接着、添加助剂等用途,却不知与一价、两价或三价金属离子适当配比以后加了氨基,能发挥对特定化学气体发生氧化裂解和缩合聚合有机溶剂的反应,还有生物半导体、芯片、液晶各方面的应用。若是甲壳质则认为要配合其他介质(如四氯化碳或硫酸钠)才能起缩合反应,或者认为只对酸碱性气体产生中和反应,却不知在精密的剂量控制的氧化反应液乾燥后薄膜因空气摩擦会产生源源不断氧负离子。

有鉴上述现有的技术存在的缺陷,本发明基于从事此类产品设计制造 多年的实务经验及专业知识,积极加以研究创新,以期创设一种新型的金 属错体聚合物溶液及其应用,能够改进一般市面上现有常规的技术,使其 更具有实用性。经过不断的研究、设计,并反覆试作样品及改进,终于创 设出确具实用价值的本发明。

发明内容

10

15

20

25

30

本发明的目的在于, 克服现有的技术存在的缺陷, 而提供一种新的金属错体聚合物溶液, 所要解决的主要技术问题是使其具有良好的氧化、裂解、缩合、氧化缩合能力。

本发明的另一目的在于,提供一种金属错体聚合物溶液,所要解决的技术问题是使其广泛应用于化工领域,侦测气体、人工仿制甲壳质溶液、人工仿制氨基葡萄糖、杀菌剂、发酵用生化反应、生物蛋白及其代谢物纯化、金属酵素生物催化剂、乾式中促进蛋白酵素增加活性、基因工程、菌保存系统、细胞或菌或蛋白酵素培养基、医疗、油品、植物、半导体、纳米过滤、制造纳米材料、纳米无机物、纳米陶瓷、纳米塑料、纳米纺织、电池、液晶、生物芯片等技术领域,本发明提出的金属错体聚合物溶液在上述反应

中具有化工、除去气体、处理废溶剂液体的技术领域。

本发明的再一目的,提供一种金属错体聚合物溶液,所要解决的技术问题是使其更具实用性,并能提高经济效益,在总体上具有增进的功效,且 具有产业上的利用价值。

本发明的目的及解决其主要技术问题是采用以下的技术方案来实现的。依据本发明提出的一种金属错体聚合物溶液,由水、R-COOH、醣类分子和/或具有羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类的聚合物、金属盐混合而成,其中各组成物质量配比范围是:水:0.1-99.87; R-COOH物:0.01-40;醣类分子和/或具有羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类的聚合物:0.01-30;金属盐:0.01-30;依序添加搅拌或加热而成,其中的R-COOH是有机酸或有机酸物。

本发明目的及解决其技术问题可以采用以下技术来实现。

15

20

25

35

前述的金属错体聚合物溶液,其中该金属错体聚合物溶液是由水和 R-C00H 溶解醣类分子(含氨基葡萄糖)和/或具有羟基或羟基并氨基和/或醣 类的聚合物(含壳聚糖)和金属盐按照常规方法混合均匀而成。

前述的金属错体聚合物溶液,其中该金属错体聚合物溶液是由水和 R-COOH 溶解醣类分子和/或具有羟基和/或醣类的聚合物,然后添加金属盐 和氨或胺类物质,并按照常规方法混合均匀而成。

前述的金属错体聚合物溶液,其中所述的该金属错体聚合物溶液是由水和 R-COOH 溶解具有醣类分子和/或含单糖双分子,然后添加金属盐和氨或胺类物质,并按照常规方法混合均匀而成。

前述的金属错体聚合物溶液,其中所述该金属错体聚合物溶液是由水和 R-C00H 和/或碱性皂化中溶解 R-C00H 羧基的酸具有中高量烃基的 R 如脂肪酸和/或醣类分子,然后添加金属盐和氨或胺类物质,并按照常规方法混合均匀而成。

前述的金属错体聚合物溶液,其中所述的金属盐为一种或一种以上的一价、二价或三价金属盐,其质量百分比占金属错体聚合物溶液质量的0.01~30%。

前述的金属错体聚合物溶液,其中所述的金属盐为铍、镁、钙、锶、钡、镭、镍、铬、铅、铜、铁、锌、钛、锰、钴、银、金、铂、钯、镉、锂、铷、铯、汞、锡、锆、铝、铊、锑、铋、锗、镓、钼、钨、钇、钪、铱、铑、锝、锇、钌、铼、钒、铟、锰、镧系和锕系的金属盐。

前述的金属错体聚合物溶液,其中所述的 R-C00H 为一种或一种以上, 其质量百分比占金属错体聚合物溶液质量的 0.01~40%,其中的 R 为烃基 或烃基物。

前述的金属错体聚合物溶液,其中所述的 R-COOH 为单羧酸、二羧酸、

三羧酸、乙酸、柠檬酸、维生素 C、水杨酸、乙二酸、甲酸、丙酸、丙二酸、乳酸、苹果酸、琥珀酸、马来酸、富马酸、正酸、草酸、月桂酸、己二酸、酒石酸、枸杞酸、腐植酸、硝化腐植酸、脂肪酸、植物中的 OPINES、富含 羧基的酸的纤维、含羧基的树脂如 Amberlite IRC-50。

前述的金属错体聚合物溶液,其中所述的醣类分子和/或具有羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类的聚合物为一种或一种以上,其质量百分比占金属错体聚合物溶液质量的 0.01~30%,该醣类分子和/或具有羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类的聚合物为: 蔗糖、麦芽糖、乳糖、海藻糖、双醣类、单醣类(含氨基葡萄糖); 裂解油类; 或人工合成的甲壳质、甲壳质;海藻细胞壁(内含钙可不加金属盐); 植物谷如稻谷(已有钙可不加金属盐)或 cytokinin-0-glucosides 等单糖双分子,即细胞分裂素(cytokinin)与葡萄糖(glucose)结合的物质,能够促进细胞质分裂,同时具有类似激动素(kinetin)生理作用的物质;或要配合氨类(或胺类)物质的聚乙烯醇或聚乙烯醇;或要配合氨类(或胺类)物质不需酸溶解的腐植酸、硝化腐植酸、泥煤或硝化腐植酸或腐植酸;或 0.1~6%的羟丙基甲基纤维素和 1~4%的甲壳质;或 0.1~6%的羟丙基甲基纤维素和 1~4%人工合成甲壳质;或要配合氨类(或胺类)物质的羟丙基甲基纤维素和 1~4%人工合成甲壳质;或要配合氨类(或胺类)物质的羟丙基甲基纤维素,或羟丙基甲基纤维素;或氨基聚乙烯醇;或上述具有羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类高分子聚合物或上述和油或和糖的混合物。

15

20

35

前述的金属错体聚合物溶液,其特征在于金属错体聚合物为单糖分子(含氨基葡萄糖)或含单糖双分子或双糖或羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类聚合物的金属错体聚合物溶液,其中含有高分子架桥连接剂(单糖或含单糖双分子的金属错体聚合物溶液较多用)和/或无机高分子载体(包含无机和有机架桥的无机高分子或纳米无机高分子)和/或植物纤维(包含富羧基的酸的纤维或改质富含羧基的酸的纤维)和/或含羧基的树脂如Amberlite IRC-50和/或含氨基的树脂或无机物如多聚赖胺酸或胺基硅烷,其中金属错体聚合物和/或无机高分子载体和/或植物纤维和/或含羧基的树脂和/或含氨基的树脂或无机物可以固液分离,纯化为带氨基金属化合物或带氨基金属聚合物或带氨基纳米金属化合物或特

前述的金属错体聚合物溶液,其中该金属错体聚合物溶液中含/不含有与错体结合的吸湿剂。

前述的金属错体聚合物溶液,其中所述的高分子架桥连接剂或与错体结合的吸湿剂举例为 PVP (聚乙烯吡咯烷酮)。

前述的金属错体聚合物溶液,其特征在于其含/不含有蛋白酵素或菌或细胞。

前述的金属错体聚合物溶液,其中该金属错体聚合物溶液和/或具有羟基的分子聚合物中含/不含有硅酸类和/或纳米粉末。

前述的金属错体聚合物溶液,其特征在于金属错体聚合物溶液于制造 纳米材料或纳米陶瓷或纳米塑料或纳米纺织工业应用从气体、液体到固体 中含有臭氧、强氧 0-2 或 02-、双氧水、氮气、氨和氨气、硫和硫气、磷酸、 盐酸、氢氟酸、硼酸、硫酸、碳酸、磺酸、次氯酸、三氯乙酸、间苯二酸、 邻苯二酸、石墨、碳黑、骨、珍珠、牙釉。

前述的金属错体聚合物溶液, 其特征在金属错体聚合物溶液于纳米塑料或纳米纺织应用中含有塑料或橡胶聚合物。

10

15

20

25

30

35

前述的金属错体聚合物溶液,其特征在于其中所述的塑胶或橡胶聚合物为聚醯胺、聚醯亚胺、聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯胺、聚苯乙烯、聚对苯乙炔、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚环氧乙烷、环氧树脂、酚醛树脂、聚碳酸酯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、聚酯、聚氨酯、聚烯烃、聚乙烯醇缩丁醛、聚硅氧烷、聚萘并恶秦树脂(PNO)、橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚乙烯吡咯烷酮等或其前躯体或其齐聚物或上述改质、共混体。

本发明与现有技术相比具有明显的优点和有益效果。为了达到发明目的,本发明的主要技术内容如下:

本发明提出的一种金属错体聚合物溶液,是将蔗糖;或麦芽糖;或乳糖;或海藻糖;或双醣类;或单醣类;

或裂解油类;或人工合成的甲壳质;甲壳质;海藻细胞壁;植物谷如稻谷或 cytokinin-0-glucosides 等单糖双分子;

或聚乙烯醇溶液要配合氨类(或胺类)物质或聚乙烯醇;

或泥煤、硝化腐植酸、腐植酸溶液要配合氨类(或胺类)物质不需酸溶解或硝化腐植酸、腐植酸;

或其他高分子(化学物-OH)n的官能基溶液要配合氨类(或胺类);

或其他高分子(化学物-OH)n的官能基溶液本身已有氨基;

或甲壳质 1~4%混合 0.1~6%的羟丙基甲基纤维素;

或人工合成的甲壳质 1~4% 混合 0.1~6% 的羟丙基甲基纤维素;

或羟丙基甲基纤维素要配合氨类(或胺类)物质;

或独立的羟丙基甲基纤维素(当为裂解反应液时不须配合有氨基或氨 类或胺类物质);

或上述多数混合具有羟基或氨基的高分子聚合物或和油或和糖;

与酸(包含具有-C00H 羧基的酸等有机与无机酸)和水相互溶解,然后加入酸化或氯化或氢氧化(指硝化腐植酸钠时)或无机高分子一价、两价或三价金属离子(可混合两种两价金属离子以上),以两价金属离子为主,其他离子可辅以加热来达成,或采用下述方法,如加热混合均匀;或对离子半径小

的金属离子必须混合其他金属离子加入;或先用少量铁离子半发酵后,再加入难结合的金属离子,使其继续发酵成形;或调整 PH 值使错体结合,结构趋予稳定等方法。

再加入上述 1~4%氨类(或胺类)物质,已有氨基(如甲壳质或与甲壳质相混)的不用加,均匀混合或高速搅拌混合成缩合反应溶液或氧化缩合反应溶液(局部或单独添加酸化或氯化或氢氧化(指硝化腐植酸钠时)或无机高分子两价铁离子对气体具有氧化反应能力),经搅拌产生充分的结合,使其达到稳定。此反应液可以密闭空间以液态方式直接喷洒处理气体或者采纳米无机高分子,呈PVA-SI-M错体(详见后段)的陶瓷结构当触媒载体,将制成的缩合反应溶液或氧化缩合反应液或其他反应液再加入含量为 0.1~3%的 PVP K-30,为不影响错体反应液而是与错体化合在一起的吸湿剂,为促进错体吸湿有别于单独混合型吸湿,因混合型吸湿无法使错体马上进入液相反应。

或者不用任何吸湿剂如下:

5

15

20

25

35

当具有羟基或氨基的聚合物为甲壳质 1~4%与 0.1~6%的羟丙基甲基纤维素的混合物,

或人工合成甲壳质 1~4%与 0.1~6%羟丙基甲基纤维素的混合物,

或羟丙基甲基纤维素要配合少量氨类(或胺类)物质,

或独立的羟丙基甲基纤维素。

上述不用任何吸湿剂搅拌混合均匀,然后将此液披覆浸透在陶瓷结构体上,再将此已浸透的陶瓷予以烘乾除去水份。在相对湿度 99% 以上或乾式状态成一陶瓷触媒载体,对挥发性有机溶剂或石油系气体具有常温就缩合反应和氧化缩合反应和其他反应能力以去除有机溶剂和其他气体和与有机溶剂相类似的分子量或结构的气体。此缩合反应液或氧化缩合反应液可以高速搅拌运转常温就缩合反应大量有机溶剂和废溶剂,使有机溶剂缩合成胶泥固态物,发展成为溶剂处理机。

另外,本发明所指的甲壳质,也包括甲壳质(又称壳聚糖、甲壳胺)和人工合成的甲壳质,乃市售从虾、蟹壳中提取制备和人工合成所得的产品。原料甲壳质的主要质量指标,如色泽含水份、灰份、黏度、溶解性能等,对缩合反应液或氧化缩合反应液的配制、反应溶液灵敏度的品质有密切的关连,因此,本发明对原料甲壳质质量指标的要求是含水率〈20%,灰份〈10%,比厚对数黏度在 0.5~5.5,并要求它溶解性良好;该法配制的缩合或氧化反应液中甲壳质浓度一般为 0.1~10%, 优选的浓度为 1~6%。

一种具有甲壳质同样的化学状态和功能的化学组合物,其中包含羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 和氨基的组合物,是借着金属离子当介质,有金属离子的触媒牵引,使羟丙基甲基纤维素能和 NH,混合,当羟丙基甲基纤维素

(HPMC)的 R-OH 官能基,其中氢被金属脱氢且脱水以至 NH<sub>2</sub>可以和羟丙基甲基纤维素 (HPMC)架侨半结合成 R-NH<sub>2</sub>,此时如同甲壳质的化学溶液和化学状态和化学分子结构雷同一样,此溶液为高分子错体,此时就成为一含有金属离子的人工仿制甲壳质溶液,然后在加菌或酵素或核酸或部份可行细胞体发展成长寿命高浓度菌或酵素或核酸或细胞体载体。而人工仿制的甲壳质溶液,在甲壳质能应用的地方,仿制甲壳质都可以应用。进而发酵使金属达到纳米化,藉气相或液相或燃烧或碳化等方式,得纳米金属粒子或纳米金属氧化物或纳米复合金属氧化物,也可发展液晶液和其他各方面共有八大发酵系统不同应用。此八大发酵系统,都与上述原理相类似,不管是具有羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类的聚合物或双糖或单糖双分子,都是与金属盐结合,再与使具有羧基并具有氨基结合的下,产生的低、中、高分子金属错体聚合物而有的发酵系统。利用无机高分子载体和/或植物纤维和/或含羧基的树脂和/或含氨基的树脂或无机物和/或本身的发酵系统和原理应用于生化和纳米各方面用途。

由上述可知,本发明提出的一种错体结构的聚合物,其中的羟丙基甲基纤维素浸酸溶液的浓度为 0.1~10%,其实是用水:醋酸或其他酸:羟丙基甲基纤维素或其他 (化学物质-OH) n 的高分子:酸化或氯化一价、两价或三价金属离子按 97: 1: 1: 1 和 88: 4: 4 的区间做比例配制,依序搅伴添加而成,再加入氨(或胺类物质),已有氨基不用加,进一步加入菌或酵素或更微小的核酸或部份可行细胞体就可发酵长成,用于生化和制造纳米、液晶材料。

由上述技术方案,本发明与传统技术相比,有下述优点:

15

20

25

30

35

- 1、本发明对溶剂气体或液体反应速度快,不须高温高压,常温就可使用,不须耗费大量财力物力,经济实惠。
  - 2、本发明安全性高,不须动火,无工业安全的忧虑。
- 3、本发明保存期长,不易损坏,使用寿命也非常的长久,没有饱合的 忧虑,因是触媒介质反应。
- 4、本发明解决了有机溶剂处理的问题和发酵的困难问题,并解决了化工中氧化能力、缩合能力、氧化缩合能力、裂解能力种种反应瓶紧的问题。
- 5、本发明创造了含金属离子人工仿制的甲壳质溶液,增加了甲壳质的来源及多元应用性。
- 6、本发明创造了侦测气体、人工仿制氨基葡萄糖、杀菌剂、发酵用生化反应、生物蛋白及其代谢物纯化、基因工程、菌保存系统、医学、油品、植物、半导体应用性及细胞增殖新培养基。
- 7、本发明创造了纳米过滤、纳米材料、纳米陶瓷、纳米塑料、纳米纺织制造的新技术。

- 8、本发明是一种很好的金属酵素生物催化剂。
- 9、本发明创造了电池、液晶材料、生物芯片的新技术。

上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,并可依照说明书的内容予以实施,以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明如后。

### 附图的简要说明

10

15

20

25

30

35

图 1 是本发明中应用的 R-M-NH<sub>2</sub> 的结构示意图,即把羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 的羟基用金属脱水,插入氨基后为 R-M-NH<sub>2</sub>。

图 2 所是本发明中应用的 R-NH<sub>2</sub>-M 的结构图, 即甲壳质和金属溶液直接 反应得到。

图 3 是本发明高分子金属错体中含氨基的高分子金属错体和含氨基的高分子金属酵素错体的形成过程,即首先将醣类分子和/或具有羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类的聚合物与金属离子进行反应,得到高分子金属错体,该高分子金属错体进一步使具有氨基或进行反应得到含氨基的高分子金属错体,该含氨基的高分子金属错体在含有-C00H 羧基的下进一步与蛋白酵素发酵,从而得到含氨基的高分子金属酵素错体。

图 4 是本发明中麦芽糖经加羧基的有机酸、金属盐、氨基后所成"弓"字型排列的结构示意图。

图 5 是本发明中含单糖双分子未经加羧基的有机酸、金属盐、氨基前, 举例植物中细胞分裂素 (Cytokinins) 所含单糖双分子一系列的结构示意图。

图 6 是本发明生质能源电池的氧化反应半导体膜中红外光电流产生机制。

## 实现发明的最佳方式

为更进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效,以下结合附图及较佳实施例,对依据本发明提出的金属错体聚合物溶液及其应用其具体实施方式、结构、特征及其功效,详细说明如后。

本发明提出高分子错体结构形成溶液的制备包括如下步骤:

- 1、用含1~10%醋酸或其他酸(包含具有-C00H 羧基的酸等有机与无机酸)为溶剂,在高温或室温或低于室温的温度下搅拌溶解一定的时间后;
- 2、配制成含 0.1~10%的或蔗糖,或麦芽糖,或乳糖,或海藻糖,或双醣类,或单醣类,或裂解油类,或人工合成的甲壳质,甲壳质,或cytokinin-0-glucosides (cytokinins 指 cytokinin 与 glucose 结合的物质,能够促进细胞质分裂 (cytokiniesis),同时具有类似 kinetin 生理作用的物质)等含单糖双分子,

或聚乙烯醇溶液要配合氨类(或胺类)物质或聚乙烯醇,

或硝化腐植酸或腐植酸溶液要配合氨类(或胺类)物质不需酸溶解或腐

植酸,

15

20

25

30

35

或其他高分子(化学物-OH)n官能基溶液配合氨类(或胺类)物质,或其他高分子(化学物-OH)n官能基溶液本身已有-NH2氨基,

或甲壳质 1~4%与 0.1~6%的羟丙基甲基纤维素的混合物,

或人工合成甲壳质 1~4%与 0.1~6%羟丙基甲基纤维素的混合物,或羟丙基甲基纤维素要配合氨类(或胺类)物质,

或独立的羟丙基甲基纤维素(当为裂解反应液时不须配合有氨基或氨类或胺类物质),或上述多数混合的浆液;

- 3、然后再加入1~4%酸化或氯化或氢氧化(指硝化腐植酸钠时)或无机高分子一价、两价或三价金属离子(可混合两种两价金属离子以上);以两价金属离子为主,其他离子可辅以加热来达成,或采用下述方法,如加热混合均匀;或对离子半径小的金属离子必须混合其他金属离子加入;或先用少量铁离子半发酵后,再加入难结合的金属离子,使其继续发酵成形;或调整 PH 值使错体结合,结构趋予稳定等方法。
- 4、再加入上述1~4%氨类(或胺类)物质,一般以氨水为主,如果氨水不可以,则可以由乙二胺或其他胺类来补助,已有氨基(如甲壳质或与甲壳质相混)不用加,混合均匀或高速搅拌混合成:
  - a 缩合反应溶液
  - b 氧化缩合反应溶液:

局部(既铁离子和别种金属离子混合)或单独添加前述金属离子 0.1~3% 的 0.1~100%酸化、或氯化或氢氧化(指硝化腐植酸钠时)或硝化或无机高分子两价铁离子对气体具有氧化反应能力, 锰离子也可, 是为氧化缩合反应液。

- c 溶液中添加越多氧化能力越强,最后变为氧化反应液:
- 一般较理想上限为 100%, 因甲壳质带正电为已有氨基为较好, 复合金属铁离子(既铁离子和别种金属离子混合) 在螯合氧化进行中, 能诱发反向推拉生负电于反应气体上而产生氧化反应。会生负离子于氧气上而产生氧负离子。

此时有复合金属铁离子状态当主体为甲壳质或腐植酸,所做成的载体 不须吸湿剂,乾式灵敏度高,就可以使用。

5、再将此缩合反应溶液或氧化缩合反应溶液或氧化反应溶液或裂解反应溶液和含量 0.1~3% PVP K-30, 为不影响错体反应液的吸湿剂相互均匀溶解。或不用任何吸湿剂如下:

主体为甲壳质 1~4%与 0.1~6%的羟丙基甲基纤维素混合,

或人工合成的甲壳质 1~4%与 0.1~6%的羟丙基甲基纤维素混合, 或羟丙基甲基纤维素要配合少量氨类(或胺类)物质, 或独立的羟丙基甲基纤维素时。

10

15

20

25

35

然后将此液充分渗入浸透已披覆纳米无机高分子,呈PVA-SI-M错体(详见后段)的陶瓷结构体当中,使陶瓷和反应液充分结合然后烘乾,借PVP K-30的黏性加强固着力,并借PVP的吸湿潮解性使载体容易吸湿,当载体在风吹乾化反应溶剂气体当中,因缩合反应液在液相(含水)反应中有非常高的灵敏度,在无水乾式状态反应的灵敏度就非常差,但无水乾式状态反应灵敏度非常高如上述。

因甲壳质带正电,混合羟丙基甲基纤维素在金属离子牵引下,会倾向 吸收甲壳质的氨基导至电子游离,故灵敏度增高,不需要水气,当主体为 或人工合成的甲壳质,甲壳质,

或聚乙烯醇溶液要混合氨类(或胺类)物质,

或腐植酸溶液要混合氨类(或胺类)物质,

或其他高分子(化学物-OH)n的官能基溶液混合氨类(或胺类)物,

或其他高分子(化学物-OH)n的官能基溶液本身已有-NH2氨基,

则需要水气,或视情况而定,(当-0H 官能基)与金属离子产生脱氢以致脱水反应配合-NH,官能基架桥发生的高分子金属错体(对有机溶剂气体),或其他气体或液体常温就有氧化裂解和缩合聚合反应,所以下一步必须要借重 PVP K-30 的潮解性和高湿度(含水),或乾式状态的空气来运作,如此去除有机溶剂气体的载体反应就非常顺畅,可以持续数个月甚至一年多之久而不会很快饱合。

6、需要发酵加入菌或酵素或核酸或细胞体载体于各种用途。

上述 PVA 或其他高分子 (化学物-OH) n 的官能基溶液,或其他高分子 (化学物-OH) n 的官能基溶液本身已有-NH。氨基,或甲壳质,或腐质酸,或羟丙基甲基纤维素都具有下列发酵 (最前面三者不一定或发酵要靠加入醣类当促进剂,假如其 (R-OH) n 为近似醣类结构,溶液在由羧基溶解下,又金属错体结构中,有氨基的配位,分子链中含有不对称碳原子,具有特殊的螺旋现象,保证可以发酵)和类似下列错体原理的特质,包含羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 配合金属离子和氨基的组合物,有较高效率长久持续安定的发酵特性,当金属离子为介质来牵引,使羟丙基甲基纤维素能和 NH3 混合,当羟丙基甲基纤维素的 R-OH 官能基,氢被金属离子脱氢、脱水结合成 R-M:

- a 当金属离子反应量少连同氨基反应量相当时,错体结构不紧密,使金属离子游离大增,活性增高,触媒灵敏度相对提高,倾向氧化缩合特性;
- b 当金属离子反应量相当连同氨基反应量相当时,错体结构紧密,为缩合反应;
- c 当金属离子反应量过多连同氨基反应量相当时,则有沉淀现像,呈现众多金属离子半架桥一个-R主体,R为本身已有氨基,较能使游离电子

大增,为氧化反应,会生负离子于氧气上而产生氧负离子。

10

25

30

35

以至 NH2 可以和羟丙基甲基纤维素架侨半结合成 R-M-NH2:

- a 氨基在反应量无连同(金属)离子反应量过多时,众多金属离子半架桥一个-R主体,呈连结电洞,迁移对方游离电子,为裂解反应,为 PVA 错体,则聚合度增加,有倾向于胶化现象,吸附结构相对增加,高温碳化可当吸附剂;
- b 氨基在反应量少时连同金属离子反应量相当时,NH<sub>2</sub>呈现在高分子金属错体上,(游离跳动)架桥现象,此时缩合反应灵敏度大大增高,乾式就可反应;
- c 氨基在反应量少连同金属离子反应量少时,因 R-金属-NH<sub>2</sub>无法安定 连成一反应机制,两者会跳来跳去,就成慢速缩合反应;
- d 氨基在反应量相当时,溶菌和酵素安定性高,因菌和酵素溶入是靠 氮。

另外,氨基反应量相当时,指主体 R-OH 都可以藉金属离子脱氢、脱水变为 R-NH<sub>2</sub> 或如同主体本身已有氨基-NH<sub>2</sub>; 金属离子反应量相当时, 指使主体 R-OH 藉金属离子脱氢、脱水构成稳固的高分子金属错体时, 金属离子太少则错体不稳固, 太多则金属离子过多生错合沉淀物。从此得知, 金属离子多寡, 氨基配位多寡, 造成错体成形样子, 以致推拉电子流向迁动触媒对气体或化学物质的反应方式。这些因错结构体而有的反应机制, 推电子、拉电子都是电子受体或给予体, 而非氢离子受体或给予体, 而且不是中和状态的几次反应, 而是触媒状态的无限次反应。

此时就和甲壳质的化学溶液和化学状态和化学分子结构雷同一样,为高分子错体,就成为一含有金属离子的人工仿制甲壳质溶液,然后在加入菌或酵素或更微小的核酸或部份可行细胞体,不需要考虑其营养源和代谢问题,经过一段时间(时间按反应槽体大小来决定,一般为二周)搅拌振荡后,因金属离子激发的酵素的活性,NH,尾部连接蛋白酵素,氨基多糖体如同糖蜜一般,快速发酵成长寿命超高浓度高活性细胞体或菌或酵素或核酸固定化载体,成为具有细胞体或菌或酵素或核酸的生化溶液。而这人工仿制甲壳质的溶液,在羟丙基甲基纤维素分子量比较高的时候,菌或酵素安定性高,寿命长久,不容易糖化,而分子量较底的时候,如CPS400以下:

就如同普通甲壳质一样,较容易糖化,变成葡聚糖,菌或酵素保存不容易永久,寿命约一年,一般常态纯甲壳质固定酵素寿命非常短,但现今加入金属离子以后,寿命也可一年,腐植酸加入金属离子配合氨基后,寿命也可增长很久。但羟丙基甲基纤维素 CPS400 以下合成仿制溶液,如同普通甲壳质一样,对人体相容性比较高,以钙为主,在错体稳固之时,可以适合人体方面的用途如医疗用纱布;而 CPS400 以上:

如 CPS75000, CPS 越高则错体聚合度越高,越倾向亲油性,溶于水具分散性,寿命却无限永久,适合细胞体或菌或酵素或核酸的保存系统、复制系统和环保、化工、化妆品、生化、农业、渔业、畜产等相关甲壳质能应用的地方,这含有金属离子的人工仿制甲壳质溶液都可以应用。但考虑生物多样性的生态环境,含菌或酵素状态,部份使用以 CPS400 以下一年寿命为宜,如不做发酵用途,经冷冻喷雾乾燥成固态,做甲壳质的应用加工。另一方式用含羧基的树脂带替醋酸溶解 HPMC,也可得到同上结果。

另金属错体聚合物中的化合物或聚合物可以藉含羧基的植物纤维和/或含羧基的树脂溶解其中并金属离子架桥化合物或聚合物而加入氨使成为牵引氨基的溶液,然后含羧基的树脂或植物纤维可以固液分离,纯化为带氨基金属化合物或带氨基金属聚合物,这带氨基物呈极性状态,有多方面用途。假如上述金属错体聚合物给予发酵是用含羧基的植物纤维和/或含羧基的树脂当酸溶解,用氨或用含氨基的树脂或无机物如多聚赖胺酸或胺基硅烷当氨基架桥,经发酵后予以固液分离,可得带氨基纳米金属聚合物或带氨基生物带氨基纳米金属化合物或特氨基生物蛋白或纯生物蛋白,其用途下述说明都会应用到。

15

25

从上得知,分子量较高的错体,对菌稳固安定性较长久,分子量较低的错体,对菌稳固安定性较短少,因为分子量较高的错体,电子在错体游离空间较大,手足投球(电子)力道较大,来往频率较短少,分子量较低的错体,电子在错体游离空间较小,手足投球(电子)力道较小,来往频率较繁多。各有所长,手足投球(电子)力道较大,频率较短少,缩聚合能力较强,手足投球(电子)力道较小,频率较繁多,氧化裂解能力较强,从实施例的经历证明可以了解。

以上得知,从缩合反应到氧化缩合反应到氧化反应中产生负离子,每个阶段反应液成薄膜后导电率都不一样,缩合反应导电率小电阻大,氧化缩合反应导电率中等电阻中等,氧化反应中成膜有摩擦(乾净气体通过)时,产生负离子导电率大电阻小(正常皮膜不导电),所以我们利用各个阶段不同反应有不同适应气体,又有不同电阻区域,与污染气体起反应时,各个阶段不同反应有不同电阻浮动,当缩合反应做成乾燥吸附反应剂于空气吸管时,有一固定重量和固定电阻值,启动空气吸管的空气邦曝,溶剂气体吸入起反应成悬浮胶粒固定于吸附剂上,吸入溶剂气体的质量增加于含吸附反应剂的空气吸管,而此吸管电阻值增大,溶剂气体浓度愈大,吸入溶剂气体的质量反应成悬浮胶越增多,电阻值愈高,我们利用电阻值比原先增大多少方式,来比对增加的质量,进而换算出有多少浓度(以单一中分子气体时,同类复合气体则用总碳氢高低来认知)。氧化缩合反应同理如上(以单一中分子气体,安定度高气体,没有自由基,要先氧化而缩合时,同类

复合气体则用总碳氢高低来认知)。氧化反应中产生负离子,是利用成膜有摩擦(乾净气体通过)时,产生负离子导电率大电阻小,有污染气体起反应时,负离子产生消耗,则导电率小电阻大,所以从电阻值增大多少,就知道多少浓度的消耗,以乾净气体通过时浓度值归零,消耗多少就知道浓度多少(以单一低分子气体时,同类复合气体则用总碳氢高低来认知)。

5

20

25

35

举例以实施例 5 中羟丙基甲基纤维素系统 cps75000 和 cps400 不同黏度的分子量,造成分子量较大的错体和分子量较小的错体,既缩合反应和氧化缩合反应,其中金属盐用硫酸铜来增加导电率,在相同配方之下,布置各不同反应的电阻曲线,更用仪器校正电阻和质量增加和气体浓度的相对关系,再用微电脑演算显示出正确数据。氧化反应中产生负离子以实施例 1 来当探针,同理类似如上。不同类复合气体(指中分子溶剂气体和低分子气体如SOx、NOx)测试时则可用实施例 2 氧化反应产生负离子的应用来当探针,因为其薄膜空气摩擦产生负离子针对低分子气体外,还有氧化缩合反应针对中分子气体的特性,自成一格的电阻曲线,可以探测不同类复合气体总碳氢消耗的浓度,此类型探针也可测试高分子气体如塑料味,高分子气体需强烈氧化裂解为中分子气体再进行氧化缩合反应来去除,处理高分子气体的电阻曲线和浓度关系要另设定一套,这样就可以用在侦测气体浓度中的应用,此系统若再配合纳米碳管对气体电阻灵敏度,可以更清楚鉴别化学气体。

更进一步,在高分子金属错体上发酵,发展成金属酵素的生物催化剂,传统金属酵素是已发酵好的酵素化合物加金属离子,寿命有限,但高分子金属错体的发酵酵素(如羟丙基甲基纤维素系统)寿命和活性确无限延长,是一个高效力高水平含金属的生物催化剂。各式反应溶液按反应方式在加上特制含金属的生物催化剂,其触媒对气体或化学物质处理更是有相辅相成的加乘效果。此溶液可以加其他沉淀剂,或加碱,或加过量金属使其沉淀,或配合加吸附剂促进沉淀,使其转为固态化金属的酵素生物催化剂。

从上文得知,以含-COOH 羧基的酸溶解甲壳质或羟丙基甲基纤维素或者如腐植酸已有羧基时,又 R-NH2 上面含有氨基,如此整个溶液既具有氨基(碱性)又具有羧基(酸基),是具所谓正和负分子,带动整个溶液触变性。错体成形中,负分子和相邻的正分子,逐渐发展成数十个或数百个单位的错体组织,正如同蛋白质的组织形式,胺基酸也是具有氨基(碱性)和羧基(酸基),其联线是一条直线,形成的链卷成圆形,成各个蛋白质独特的形态。正因为错体溶液和蛋白组织形式正负之间具有很大的相溶性,发展成为诸如细胞、菌、酵素、核酸、DNA、RNA等蛋白物质的载体。当甲壳质(已有氨基)键结为 R-NH2-(金属离子)错体结构,腐植酸和羟丙基甲基纤维素(-OH 基脱水)键结为 R-金属离子-NH2错体结构,两者电子迁引流向不一样,造成触媒

反应和灵敏度不一样,蛋白质的相溶以各蛋白质电位互相适合最好。

假如溶液没有由羧基的酸溶解下,以脂肪酸为主体"R"而成含有氨基的 微金属错体,那样不适合细菌蛋白的成长,有抑制细菌的功能,发展成四级氨盐,适合做杀菌剂,以牛油为例,经过皂化的牛油,便成钠盐的牛油,在 微量金属离子的牵引下搭配氨基使成一错体,变成多 NH。官能基的错体盐类,在 NH。的强烈牵引下变成强烈的杀菌剂,辅以稀硫酸当渗透剂,可以做成膏剂、液剂、用在皮肤上的治疗、环境上的净化。这种含氨基的杀菌剂很容易吸引细菌蛋白,但没有羧基细菌无法复制,呈极性状态,将稳定蛋白质构形的键结力量如氢键、离子键、疏水键、双硫键或凡得瓦力等二级键的键结力量加以破坏,使蛋白质构形瓦解而变性,细菌自然消灭,故所以是一个非常好的杀菌剂。

其他高分子(化学物-OH)n的官能基溶液,或其他高分子(化学物-OH)n 的官能基溶液本身已有-NH。氨基,则这些本身主要的化学组成是醣类结构 如甲壳质、腐植酸、羟丙基甲基纤维素都可以发酵,主要化学组成不是醣 类结构则要加醣类辅助才可以发酵,分子链中含有不对称碳原子,具有特 殊的螺旋现象, 发酵安定性高, 加入单糖或双糖都可以, 以加入单糖稳定 性最高,寿命最久。如PVA本身存有少量的醋酸根,再加些醋酸进去,然后 在水溶液中加金属盐使脱氢脱水,高速搅拌下慢慢加入氨水,使产生错体 组成,再加入醣类如单糖混合均匀以后,加入菌或酵素或更微小的核酸或 部份可行细胞体就可保存长成,其固定化结构呈现如下: PVA -金属 M -NH, -蛋白酵素-糖,就是 R-M-NH,-蛋白酵素-糖,这类结构菌的保存寿命也很久, PVA 没有不对称碳,只能保存菌的寿命,没有很好复制能力,若是有不对称 碳的上述情况,能保存菌的寿命,也有很好复制能力。又以高分子单元不 饱合脂肪酸为例,这油再加入醋酸、纯水、金属盐、氨水、单糖混合均匀以 后加入菌或酵素或更微小的核酸或部份可行细胞体就可发酵长成,其固定 化结构呈现如下: 脂肪酸-M-NH,-蛋白酵素-糖, 这类结构菌的保存寿命也很 久,其实脂肪酸的羧基和金属离子错体,氨基配位所产生的错体结构,也可 以让酵素蛋白固定,因这脂肪酸含有高碳分子的 R,其他含羧基的有机酸,若 没有含较多碳的 R, 就不能主导地位来产生错体。其实脂肪酸-M-NH2-蛋白 酵素-糖这类结构就是细胞组织的翻版。

15

20

25

人体的食物来源:油(脂肪酸)、矿物质(金属离子)、蛋白质(氨基的来源)、体内酵素、醣类(米、面)、酸类物质(羧基的有机酸如洋葱、柠檬),这些物质就是构成人体细胞的来源,人体的各式干细胞如神经干细胞、皮肤干细胞、胚胎干细胞、各内脏的干细胞等,这些细胞的发展,都搭配体内不同的蛋白酵素发展而成,故人体细胞的修补,要以脂肪酸-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素-糖这类结构来达成,当食物疗养中,故意缺乏羧基的酸类物质,这时

就可以抑制体内酵素快速的扩张,相对体内的细胞合成也减缓,此时体内有病菌就可以抑制病菌的发展,以爱滋病为例,长期做这样食疗控制,病菌减缓,长期辅以补充体内酵素来治疗,爱滋病人体内酵素远大于爱滋病菌,在新陈代谢中爱滋病菌就慢慢不见于病人体内。又以肾脏细胞复原来讲,先解毒排毒,然后以上述食疗方法来控制,记得要吃酸类物质,又辅以补充肾脏细胞体内酵素来治疗,慢慢肾脏功能也复原变好,所以可以用于医学方面的应用。另举一例,我们以种子发育来讲,种子含有脂质(脂肪酸)、蛋白质(氨基的来源)、淀粉(醣类)、种子受精的胚珠(核酸),还有来自土壤的矿物质(金属离子)和酸类物质(羧基的有机酸),才构成种子发芽生长,慢慢长大以后,植物中肿瘤一种opines物质,含Octopine Family或 Nopaline Family,为中量碳(烃基)的羧基酸,也构成 R-M-NH2-蛋白酵素-糖的结构,而能够使细胞继续分裂,甚至能创造 Cytokinin 与 auxin、含单糖双分子等重要化学物质,让植物生长生生不息。

另以工业用油品中含有 OH 基,其中的脂肪酸工业用油按照上述脂肪酸-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素-糖这类结构来达成,其中 M 是各式金属离子,其中以钙最安全,蛋白发酵做成油乳化状,可以和汽油或燃料油相溶合当作添加助剂,其中发酵蛋白是以能够促进油燃烧或分解为主,钙离子在发酵成形中已经纳米化,当引擎爆燃时,这发酵蛋白和瞬间燃烧成为纳米钙,会把油和废气完全燃烧,增强马力,降低污染,这纳米钙会分解废气,但不会伤害人体。以润滑油来讲,也可以加入脂肪酸-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素-糖这类油乳化状物质,与润滑油相溶合当作添加助剂,当汽缸壁需要镀上一层纳米金属时,用上述配方引擎在高热就可以达成汽缸壁镀一层纳米金属的工作,其中发酵蛋白是以能够促进润滑或金属密着为主,金属离子成为纳米金属是以铝、金、钛等或复合金属。另以食品废油当引擎燃料,只要脂肪酸-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素-糖这类油乳化状物质,其中酵素是能够改变食品废油挥发度,使碳氢化合物在引擎压缩比中易挥发,然后与食品废油相溶合当作燃料油来使用。或者要生产特殊工商业用途油品或特殊功能食品级油品,也可以照类似方法,如此上述溶液在油制品中的应用就非常广泛。

又以低聚分子双糖如蔗糖为例,这蔗糖再加入醋酸、纯水、金属盐、氨水混合均匀以后加入菌或酵素或更微小的核酸或部份可行细胞体就可发酵长成,其固定化结构呈现如下:蔗糖-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,这类结构不需要辅助醣类,因本身已是蔗糖,菌的保存寿命也很久,蔗糖另外一种保护方式,就是整支乾蔗切小块,蔗渣并不分出来,这蔗汁不会坏掉,就是有乾蔗纤维的结合保护,然后再用醋酸、纯水、金属盐、氨水混合均匀,后加入菌或酵素或更微小的核酸或部份可行细胞体就可发酵长成,其固定化结构呈现如下:R-蔗糖-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,其中R是指乾蔗纤维(植物纤维)。假若以单糖、

醋酸、纯水、金属盐、氨水混合均匀,并不能呈现高分子错体,只能呈现单一散状分布的小分子错体,不能连成整个区块,发酵的安定性持久性非常有限,利用来达成金属纳米化的发酵,因整体电流没有互相牵引,金属纳米化效果不好,若再以高分子架桥连接剂或植物纤维或无机高分子载体(包含无机和有机架桥的无机高分子或纳米无机高分子),仿照乾蔗纤维的道理,连接分部的小分子错体,其发酵和金属纳米化不好的情况都可以改善,所以有单糖、醋酸、纯水、金属盐、氨水混合均匀,再加高分子架桥连接剂或植物纤维或无机高分子载体这样的配方也可以,呈 R-单糖-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,这高分子架桥连接剂是线状较好,能联线是一条直线,形成链卷,葡萄糖-M-NH<sub>2</sub>中,R是指乾蔗纤维和/或椰子纤维和/或棕榈纤维(植物纤维和/或含羧基的酸的纤维),M是微量的钙,去掉R,就变成葡萄糖-微量M-NH<sub>2</sub>,含微量钙的氨基葡萄糖,可用于食品保健、化妆品、乳化等功能。

单糖还有另外一种方式,单糖和单分子结合成具有单糖的双分子化合物,然后再用醋酸、纯水、金属盐、氨水混合均匀,后加入菌或酵素或更微小的核酸或部份可行细胞体就可发酵长成,其固定化结构呈现如下:含单糖双分子-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,菌的保存寿命也很久,可以利用来达成金属纳米化,植物中的营养来源是光、水、土壤中矿物质和零碎有机碳氢和游离氨氮、空气中二氧化碳、植物会合成糖和含羧基的酸,植物中 cytokinins 一例,如 cytokinin-o-glucosides,上述方案加上植物的特殊 DNA 和 RNA 就可以发展植物的光合作用或导电(代替光)生产大量特有的植物中的化学物质或不导电生产(要换 DNA 载体和可适应的反应机制),植物中不同的 DNA 和 RNA 在不同的载体中借光合作用生产不同的化学物质,现在我们能控制住植物的 DNA 和 RNA,植物的载体、植物的光合作用机制营养来源,就能生产植物特定化学物质。以发酵槽为例,按植物生产条件来控制光、水、矿物质和零碎有机碳氢和游离氨氮、二氧化碳, DNA 和 RNA 以下述生物蛋白酵素的培养纯化方式为固定载体(举例 R-稻谷-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素系统)结合含单糖双分子-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素系统,也可以培养所须植物中化学物质。

另外以富含羧基的酸的纤维或改质纤维使为富含羧基的酸的纤维或含羧基的树脂如 Amberlite IRC-50、纯水、植物谷如稻谷、氨水混合均匀,能呈现高分子错体来发酵,粉碎稻谷中含有聚糖物质和钙,呈 R-聚糖物质-钙-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,就是 R-稻谷-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,R 是指已弄碎富含羧基的酸的纤维(植物纤维或含羧基的树脂如 Amberlite IRC-50),就不用加醋酸,发酵的安定性持久性非常好,这半固态物过滤后的液体,就是无载体的蛋白酵素,不易污染不需纯化就容易得到高纯度高收率细胞或菌液或酵素或疫苗,可以利用来达成各种生物蛋白酵素的培养纯化。另 R-海藻细胞壁(内

含钙)-NH,-蛋白酵素也可仿照上述方式来纯化高纯度高收率细胞或菌液或 酵素或疫苗,但事先要做好完整杀菌措失。另外一种就是 R-泥煤-钙-NH,-蛋白酵素, 固态泥煤和钙结合不会析出, 泥煤里面又有腐植酸如聚糖物质 的特性, 腐植酸里又有羧基的酸的特性, 所以泥煤-钙-NH2-蛋白酵素这样结 构或和有 R (羧基的酸的纤维或含羧基的树脂) 的情况, 也可以得到高纯度高 收率细胞或菌液或酵素或疫苗,但泥煤事先要做好完整杀菌措失。再另外 一种就是 R-羟丙基甲基纤维素和腐植酸和钙-NH2-蛋白酵素,羟丙基甲基纤 维素和腐植酸和钙混合经酸碱平衡沉淀析出和钙结合的错体固态物,过滤 出来和氨混合发酵后成为羟丙基甲基纤维素和腐植酸和钙-NH2-蛋白酵素这 样结构或和有 R(羧基的酸的纤维或含羧基的树脂)的情况,也可以得到高纯 度高收率细胞或菌液或酵素或疫苗,另R-甲壳质和钙-NH2-蛋白酵素也可仿 照上述方式来纯化高纯度高收率细胞或菌液或酵素或疫苗, 要使用的酵素 液就从载体过滤出来,不使用就放回去载体系统架桥保存酵素液活性,尤其 有些疫苗或酵素培养用于人体和动物,不需要有载体系统伴随进入人体,这 种纯化方式是最适合的,这比亲和层析法、离子交换 HPLC 等技术更简单容 易,当发酵纯化物质不需有氨基残留时,也可以用含氨基的树脂或无机物 如多聚赖胺酸或胺基硅烷悬浮培养代替氨来发酵而后纯化,正是一种金属 错体聚合物溶液在生物细胞或菌或蛋白酵素培养纯化中的应用。

15

20

25

35

同理、有生物细胞或菌或蛋白情况下利用上述载体技术进行非蛋白质 如菌代谢物、产物培养纯化,一般菌代谢物、产物培养就是菌液加营养剂, 让菌代谢成长有个生命周期,按所需代谢物质,设计生命周期成长进度和 培养方式和介质,上述技术的载体系统的搭配和数量多寡就是控制菌代谢 成长的最好方式,不同代谢需求适合不同载体系统,有载体数量多寡能控 制菌生长速率,控制代谢所需营养和代谢产物,比如载体较多,菌生成多 就会抢食营养份,代谢速率就减慢,这时适合培养菌体内抗生素合成,若载 体少菌生成少,营养份就太多,代谢生长稳定,产出期产量稳定。上述技 术的载体系统所达成半生期循环都非常久,几乎没有限制,是一种生物反 应器,可用连续流动搅拌式反应器或固定床反应器或洗动床式反应器或超 过滤薄膜分离式反应器来进行生物转化,而代谢物容易从其中过滤分离,菌 体在微过滤或杀菌方式或其他方式可以去除纯化代谢物,另外一种就是脂 肪酸-M-NH,-蛋白酵素-糖呈胶凝半固态(已滤除含羧基的酸的液体)混合有 R (羧基的酸的纤维或含羧基的树脂) 的情况, 仿人体或动物细胞组织, 厚缩 紧密架桥像内脏一样,固定在夹层里,这时慢循环的是营养液,然后培养 特定代谢物,上述就是一种金属错体聚合物溶液在生物细胞或菌或蛋白酵 素及其代谢物培养纯化中的应用。

另外以双糖、醋酸、纯水、金属盐、氨水混合均匀,能呈现高分子错

体,发酵的安定性持久性非常好,可以利用来达成金属纳米化。没有不对称碳的麦芽糖因短链-OH 对称连结呈现弓字型排列的整体分子错体,其"弓"字型排列的交错能像一块滤布一样,有较强的张力溶液,有着经线和纬线,其细孔就能过滤纳米元件,液体浸于布成膜后乾燥成为纳米过滤布。这"弓"字型系列适合原子半径较小,因其错体形成空间非常紧密,较容不下原子半径较大,其培菌甚至容不下。其他高分子金属错体也可过滤,但较不规律,没有条纹条理织布状出现。

本发酵系列在基因工程的应用方面,因可以快速的复制 DNA 和 RNA,不像以前需要很多复杂步骤才能培植 DNA 和 RNA,且上述八大发酵系统各有不同介面,当两个不同培植介面相邻时,DNA 和 RNA 在复制的时候会产生变异,观查变异状况,可以了解 DNA 和 RNA 在不同培养组织中的适应状况,进而了解不同的 DNA 和 RNA 在各种不同细胞组织的适应性,大自然中人体的 DNA 和 RNA 适合人体的细胞组织,动物有动物适合的,植物有植物适合的,特殊物种有特殊物种适合的,所以可以用来做 DNA 和 RNA 的复制、变异研究,发展特种基因-细胞组织。以人体的表皮细胞组织而言,外来虫叮咬,有新的蛋白酵素注入,呈现肿胀现象,SARS 蛋白与果子狸可以共存共容,但蛋白变异后在人体细胞载体就不规律,没有适应性,这就是基因-细胞表现变异的地方,可以确定果子狸与人体的细胞载体是不一样的,又以鸡的禽流感来讲,禽流感的所以会变异传染到人身上,完成是鸡长期细胞载体与 45 天促进生长激素不相合的关系,所以酵素的大小,安定与否,细胞载体的适应性,都牵涉到基因的对外表现,从而可以发展基因-细胞组织的特殊用途。

甲壳质存在于大自然中,在人体中如同细胞般在修补人体组织,如葡萄糖胺聚糖-蛋白质存在于人体组织中,而含金属离子的仿甲壳质溶液,也可以模仿人体组织来发展细胞培植、核酸、DNA、RNA 的复制,如腐植酸在有金属离子(无机盐类)配合氨基比没有加氨基的植物生长特别快速、健壮;如受伤的小狗腿已露出大片骨头了,但敷以甲壳质和金属微量元素,比单独甲壳质效果好,不久长皮、长肉、长筋都复原了;如羟丙基甲基纤维素的培植系统中,以单细胞蓝藻或酵母菌培植没有问题,用已发酵长成的菌和酵素溶液,把昆虫蛋打破置溶液中,其更微小纳米的 DNA、RNA 却可以在上面复制培植,呈螺旋状,与原先的菌和酵素径渭分明。证明此系列溶液可以多种蛋白质系列在上面发展,以细胞组织而言,多种蛋白质却是其特性,借此发展各式组织培养技术,上述各系列发酵溶液媲美无脊椎动物组织培养基,比它更快,不需纯化就可建立纯系的细胞族群,此系统溶液中金属离子部份可混入各式无机盐类(各个单一加入),以培养需求来决定,种用细胞复制后,植物发根则移到发根培养基,动物则移到动物动物用培养基,已培植好种用细胞溶液可以混入营养液,则细胞组织在上面继续发展,以养鸡为

例,以脂肪酸-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素-糖这类结构发展的鸡饲料,里面配有鸡体内酵素的促进剂,这鸡很快 45 天就可以长大,并不会有任何副做用。所以可以发展动植物大量增殖和干细胞技术和无性复制技术。

在纳米科技的时代,金属溶液乾燥后一般只在10-6米,要变成10-9米 等级,一般要经过 sol-gel 凝胶法转换为有机金属才能达成,化学制作过 程也甚是艰巨复杂,但现今蛋白酵素几乎近似纳米等级,在上述其他的发 酵系统或羟丙基甲基纤维素发酵系统里面 R-金属离子-NH2-蛋白酵素, 成连 动状态互相牵引,由于蛋白酵素发酵进入金属错体系统中,成为有机金属, 溶液中正向吸引力和反向(负向)吸引力相互不断迁引,而使金属离子微小 化,也进而变成纳米等级,利用此技术可以使各种金属离子纳米化达到各 种不同特殊用途,一般纳米数大的蛋白酵素相对得到金属纳米数也大,纳米 数小的蛋白酵素则小,纳米数更微小的核酸则更微小,金属纳米数变得可 以设定,有些不同蛋白酵素会有不同的金属晶相,专门吃重金属的蛋白酵 素,更可创造特殊晶相结构,分子量较高的错体和分子量较低的错体,对菌 发酵来说,所得晶相结构也不一样。欲得到高产量的纳米金属,可在发酵 系统里面添加金属离子予以最大化约10%或加入10%发酵后再加入些金属离 子,但发酵要在搅拌中进行防止沉淀,欲得较小纳米数以错体稳固的金属 离子剂量为宜。反应液成形错体中,金属离子有无法结合,可以加热混合 均匀;或对离子半径小的金属离子必须混合其他金属离子加入;或先用少量 铁离子半发酵后, 再加入难结合的金属离子, 使其继续发酵成形, 烧后得 纳米铁和欲得金属, 然后用磁铁可以把铁和欲得金属分开纯化; 或调整 PH 值使错体结合, 结构趋予稳定等方法。

进一步把纳米金属蛋白涂酵素布或喷雾乾燥热分解或火焰喷雾后,经高温杀死蛋白酵素或局部半燃烧为纳米薄膜或烧结中无氧碳化去除有机物,成为金属碳化物或氧化物;

或在水溶液中加热分解,再加入沉淀剂 或在真空中液体经蒸发分解化合物金属气体,再冷凝回收 或添加在油锅中热分解后,混入水冷却沉淀回收

25

35

或液体中以氧化剂、0-2 强氧裂解碳氢化合物和氨基,使为  $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $N_2$ 气体飞走。

最后只剩纳米金属粒子或纳米金属氧化物或纳米复合金属氧化物(要得复合金属,发酵溶液添加时复合金属要独立的先混合均匀再加入),做更进一步应用或如下的用途,因纳米金属微粒可以去除化学物质,如脱氯的功能;纳米氧化物粉体具有比表面积高、孔隙体积中孔分布高的特性,对于溶剂具有很好的吸附能力。钛触媒液就是一个实际的一个案例,当硫酸钛和已酸溶解的羟丙基甲基纤维素,配合氨基做成触媒溶液,经发酵使钛

离子达到纳米化,经涂布后错体中 Ti 化合物半燃烧倾向 Ti 氧化物,而成二氧化钛粉末薄膜。

金属错体聚合物溶液事先加入硅酸,设计成 PVA-硅酸-金属 M-NH2-蛋白 酵素-糖,就是 R-硅酸-M-NH2-蛋白酵素-糖,R 和硅酸的-OH 基与金属 M 共 错体,发酵后金属达到纳米化,硅也可以纳米化,可以延伸氮化硅、碳化 硅、硅化复合金属纳米化,利用制造纳米材料中热处理或陶瓷烧结反应过 程加入氮或缺氧或混入其他纳米金属错体聚合物溶液达到纳米硅化物的产 出或直接混入陶瓷工艺中生产纳米复合陶瓷材料。又如金属错体聚合物溶 液发酵后金属达到纳米化,陶瓷工艺中直接混入已发酵金属错体聚合物溶 液,在烧结过程中配合所要得到纳米复合陶瓷材料,看是设定怎样纳米粉 体混合均匀在其中或欲得纯系纳米粉体而成纳米精密陶瓷,然后加热或烧 结混合均匀,或反应中添加氧气,可得纳米氧化金属,或反应中添加氮气,正 如混入纳米氮化金属,加入氟酸,可得纳米氟化金属,加入磷酸,可得纳米 磷酸化金属, 这些可以分离析出或结晶产出或直接混入陶瓷工艺中生产纳 米复合陶瓷材料。纳米复合陶瓷制造用已发酵金属错体聚合物溶液(可多种 混合)在分散过程中已具粉体的润湿,然后在经机械性分散和安定化,藉胶 体磨粉机来混合,其中已发酵甲壳质或羟丙基甲基纤维素或聚乙烯醇纳米 系统, 皆具有黏结剂特性, 使分散混合更驱安定, 避免团聚现象, 控制悬浊 液品质, 使坯体结构均匀进入成形(加压成形、铸入成形)与烧结,或成形烧 结同时进行, 烧结时那包覆润湿的金属错体聚合物溶液会碳化, 如同炭黑包 裹燃烧一样, 热处理中炭黑被氧化, 烧结过成中就重要控制压力和温度, 烧 结分反应烧结、气氛烧结、热压烧结、放电电浆烧结、超高压烧结、热等 静压烧结、高压气相反应烧结等,想要怎样的纳米结构和产物就要配合上 列适合的烧结方式,最重要过程中不要有团聚和晶粒成长粗粒化,得到高 质量纳米陶瓷。

15

20

25

30

35

举例氧化钛的金属错体聚合物溶液 (已发酵羟丙基甲基纤维素系统) 在50°C、相对湿度为60%的条件下乾燥,获得氧化钛凝胶。凝胶经过浇注成型得到氧化钛的素坯,所得素坯在接近锐钛矿相向金红石相相变温度即600°C下烧结,获得相对密度》99%、晶粒大小仅为60nm 的纳米陶瓷。在一般情况下,纳米的致密化温度为800-1000°C之间。在600°C下烧结致密,是充分利用了纳米在相变时金属错体聚合物溶液的功能,虽然600°C温度较低,但由于相变产生的能量促进了烧结的进行,仍然可获得致密的纳米陶瓷。

纳米金属错体聚合物溶液或多种纳米金属错体聚合物溶液(皆已发酵) 均匀分散到塑料或橡胶聚合物中,聚醯胺、聚乙烯、聚苯乙烯、环氧树脂、 硅橡胶---等为基材或共混基材的一系列纳米塑料,分散方法如下:

纳米金属错体聚合物溶液本身为聚合液体和液态塑料或粉态塑料或熔

融体塑料或聚合物的前驱体小分子溶液均匀混合,包括机械力分散、超声波分散、高能处理法、化学方法分散。

机械力分散: 胶体膜分散、高速搅拌, 藉助力化学作用并加热蒸发, 使 金属错体解离而与塑料聚合物结合。

超声波分散:超声波会破坏纳米金属错体聚合物溶液的酵素和错体结构,使纳米金属为粒子充分与塑料聚合物结合。

5

10

15

20

25

35

高能处理法: 胶体或单体分散中搅拌, 藉助电晕、微波、电浆、紫外线等幅射力化学作用(有些可促进发酵)并加热蒸发, 使金属错体与塑料聚合物结合或同时缩合聚合。

化学方法分散:加表面化学改质剂或相容剂或破坏剂如次氯酸液搅拌混入纳米金属错体聚合物溶液和塑料聚合物中,使金属错体解离而与塑料聚合物结合。

另一方式以纳米金属错体聚合物溶液和塑料聚合物的单体搅拌结合,再用加成聚合反应或缩合聚合反应或交联固化,并加热蒸发使的混合成型。

另一方式以纳米金属错体聚合物溶液的未发酵前各个单原混合物和塑料聚合物(或含羧基的树脂如 Amber lite IRC-50)或其单体搅拌结合,再用发酵并上述可行分散方法(发酵不受干扰)或者发酵并加成聚合反应或缩合聚合反应或交联固化(指发酵不受干扰情况下),并加热蒸发使的混合成型。

在另一方式纳米金属错体聚合物溶液和聚合物乳液搅拌混合如橡胶胶乳的胶乳粒分散,然后加入絮凝剂分散,使整个体系共沉淀,离心分离或脱去水分,加热乾燥蒸发。

然而这些都考虑纳米复合材料的稳定化设计,依据聚合物的化学结构 与带断键残键的纳米粒子的表面电荷,在二者之间形成共价键、离子键、配 位键、或亲和作用来达成。

选择系统有甲壳质或羟丙基甲基纤维素或双醣类或单醣类,或裂解油类或聚乙烯醇或腐植酸或混合或其他等纳米金属错体聚合物系统溶液来促进反应,尤其有些塑料加一些脂肪酸-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素-糖这个系统配合其他系统更能促进融合。

金属错体聚合物有羧基时,又R-NH<sub>2</sub>上面含有氨基,如此整个溶液既具有氨基(碱性)又具有羧基(酸基),易和黏土混合,得到似氨基酸有机化的有机黏土,这时再发酵也可以,进而再和塑料或橡胶聚合物结合,具有多重相容性。

上述分散方法可以单独或合并混合使用,上述加热蒸发或其它热熔压 出成型也须加热蒸发使金属错体崩解而与塑料聚合物结合,成型方法可分 压制成型、固化成型、挤出成型、注塑成型、射出成型等。上述分散方法 也可用于制造纳米材料,上述须要有热反应时也可反应中添加氧气,可得

纳米氧化金属,或缺氧要得纳米碳化硅或反应中添加氮气,犹如混入纳米 氮化金属,加入氟酸,可得纳米氟化金属,加入磷酸,可得纳米磷酸化金 属,这些可以直接混入塑料聚合物中。

举例以腐植酸-金属锌-NH,-蛋白酵素的纳米金属错体聚合物溶液在复合橡胶中制造纳米复合橡胶,是采用机械填充分散法。腐植酸-锌-NH,-蛋白酵素在橡胶基体中以离聚体的形式成存在,它起着交联增强作用。以纳米级集聚体增强橡胶的腐植酸-锌-NH,-蛋白酵素有几个特性:与橡胶有一定的相容性,与橡胶有适当的反应活性,有一定的自聚能力,离聚体的均聚物有较好的内聚能。橡胶中引入是为了提高交联效率(包括交联速度和交联密度),改善交联键的结构(引入更多的离子交联键),一方面与橡胶大分子产生接技和交联,然后混炼搅拌中加热蒸发,使腐植酸在反应完成也跟者碳化,所以温度是从低温渐进到高温,低温是要它发挥反应,高温是反应已经快要好了,让它碳化不见,只剩纳米锌或氧化锌结合在其中。纳米锌填充橡胶的力学性能,特别是拉伸强度也较高。在该型的丁腈橡胶中填充纳米锌10%左右的,其硫化胶拉伸强度可达55MPa左右,这是除短纤维复合橡胶的外最高的橡胶强度。

金属错体聚合物溶液在纳米纺织工业中的应用, 纳米纤维添加纳米金属错体聚合物溶液(粒子) 共混纺丝制造的功能性纤维, 以及涂层处理, 还有产业用纺织品用金属错体聚合物溶液延伸技术来染印加工。

20

25

30

35

造粒法: 将金属错体聚合物溶液在聚合过程中添加后制成材料的切片缩聚-造粒切片-乾燥-螺杆纺丝-卷绕后加工-涤纶

注射法: 在纺丝加工过程中,利用注射器将金属错体聚合物溶液添加在涤纶熔体中而制成涤纶,方法是将金属错体聚合物溶液乾燥于注射器,于螺杆纺丝时注入,涤纶切片-乾燥-螺杆纺丝-卷绕后加工-涤纶。

溶液纺丝:溶液纺丝所用基材多为聚丙烯,通常是把金属错体聚合物溶液直接加入到纺丝液中纺丝熔体共混,也可以把陶瓷无机盐分散到甲壳质或羟丙基甲基纤维素系统的金属错体聚合物溶液中再次发酵,再添加到纺丝液中。

植入处理法: 利用天然纤维表面微孔大小和形状依不同的纤维之间, 这 些微孔的孔径有很多较无机纳米粒径大。在经表面处理过的纤维和无机纳 米结合, 可利用金属错体聚合物溶液的活性和天然纤维产生物理吸附和化 学结合。

涂层法: 金属错体聚合物溶液均匀的涂在天然纤维上面成为一层厚的涂膜, 然后经过烘乾和必要的热处理, 可以进行各种机能性天然纤维的加工。

上述所提的金属错体聚合物溶液,其特征在于金属错体聚合物溶液于

纳米塑胶或纳米纺织工业应用中含有塑胶或橡胶聚合物,其中所述的塑胶或橡胶聚合物为聚醯胺、聚醯亚胺、聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯胺、聚苯乙烯、聚对苯乙炔、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚环氧乙烷、环氧树脂、酚醛树脂、聚碳酸酯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、聚酯、聚氨酯、聚烯烃、聚乙烯醇缩丁醛、聚硅氧烷、聚萘并恶秦树脂(PN0)、橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚乙烯吡咯烷酮等或其前躯体或其齐聚物或上述改质、共混体。

染印法: 一种单糖系统的金属错体聚合物溶液为 R-单糖-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,其中 R 是指植物纤维或无机高分子载体 (包含无机和有机架桥的无机高分子或纳米无机高分子),发酵完已成纳米化,当 R (指植物纤维或富含羧基的酸的纤维或无机高分子载体) 不见时,为单糖-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,此时蛋白酵素寿命并不长久,较不安定,经简单烘乾杀菌去除呈单糖-M-NH<sub>2</sub>,此时 M 金属已纳米化是为含氨基的 R 并纳米金属物质,呈极性状态,类似偶氮染料的显色剂 R-NH<sub>2</sub>,配合偶氮染料的基剂,进行偶合反应,可以把纳米金属物质坚劳的固定在纤维上并对人体没有任何伤害。举例单糖系统的金属错体聚合物溶液放置于充满植物纤维 (可架桥) 载体里面,经发酵完后金属已成纳米化,把金属错体聚合物溶液在压力下从植物纤维挤出,挤下的金属错体聚合物溶液在 80。 c 烘乾紫外线光照杀菌,然后进行纳米金属染印加工,染印中打底剂使的溶于水,将纤维浸于其中吸收打底,然后将显色剂R-NH<sub>2</sub>与纳米单糖-M-NH<sub>2</sub>互相混合,进行重氮化反应,使的有机能性纳米金属功效,颜色也能够显现出来,这就是金属错体聚合物溶液在纳米纺织工业中的应用。

15

20

25

30

35

上述反应液是一种新型高分子液晶材料,这种生物的液晶,其有液体的流动性,又有类似晶体结构的有序性,人们发现许多核糖核酸,DNA,蛋白质,类脂,脂蛋白,多糖体等生物大分子及都具有液晶性质,是因具有单螺旋和双螺旋结构而成的。本发酵系列(如羟丙基甲基纤维素),正是发酵而成的双螺旋结构(未发酵错体结构为单螺旋结构,或者这水溶性的单螺旋结构就可以当液晶使用,然后加核酸发酵后,加了蛋白酵素就为双螺旋结构)比以前的单螺旋结构要在溶剂中才能稳定,这种双螺旋结构不需要溶剂,就能够稳定存在,所以更有发展性。本液配合硫酸银发酵而使银纳米化,得到可见光区高透光率和较低电阻的纳米液晶液,或乾燥后成为薄膜,这纳米液晶和液晶薄膜电极可用于平面显示器。

上述反应液是一种新型半导体元件材料,能够以蛋白质或纤维素成分所制造的天然电子元件,例如植物的 DNA 固定于单糖发酵系统,含单糖双分子-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,单糖-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素-高分子架桥连接剂,以植物行光合作用的特性来发展有机 EL (Organic Electroluminescence),这两大系统酵素固定并没有那么紧密,要有外来力量酵素活性才会增强增高,所以就须

要植物接受光,内部生电子反应而生长,若不给光直接给电子反应,周围的生长要件来把它控制住,使产生逆向反应发出光源来,或者利用萤火虫、水中动物发光体的基因和酵素来发展,这就是有机 EL 的半导体元件。另外蛋白质晶片,是用蛋白质分子等生物材料如聚乙烯醇的蛋白酵素系统,通过特殊的工艺制备成超薄膜组织的积层结构。例如把蛋白质制备成适当浓度的液体,使之在水面展开成单分子层膜,再将其放在石英层上,以同样方法再制备一层有机薄膜,即可得到几百纳米厚的生物薄膜。这种薄膜由两种有机物薄膜组成。当一种薄膜聚乙烯醇的蛋白酵素系统受紫外光照射时,电阻上升约42%左右,而用可见光照射时,又恢复原状。而另一种薄膜腐植酸的蛋白酵素系统则不受可见光影响,但它受到紫外光照射时,电阻便减少7%左右。把两种用不同金属错体聚合物溶液的不同的蛋白酵素系统做成生物材料组合在一起,变成了可以光控的新型开关元件。这种薄膜为进一步开发生物电子元件,并创造了在半导体中的应用。。

上述反应液是一种新型生质能源电池材料,能够以特定基因和/或酵素要接受光或其他刺激,内部生电子反应而不断传导电子,形成电子积累而有电动势的发生,于是产生电流,或者利用电鳗鱼体内发电系统的酵素来发展发电,例如以植物中苜蓿芽种子本是休眠状态,给予辐射线如红外光,苜蓿芽就发芽,同样我们把这苜蓿芽已刚发芽的基因和酵素萃取出来,用在甲壳质-NH<sub>2</sub>-M-蛋白酵素(为)氧化反应产生负离子的系统上面,使其发酵后乾式涂入电极板上面,电极板涂上能够散发红外光的涂料,电极板另一面以PVA-金属M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素-糖系统(当传导介质薄膜),其中金属以 Ru(2)为敏化剂,接下来就是电解液,电解液中含有 0.04mo1/L的 I2和 0.5mo1/L的 Li I,电解液另一端为 pt 电极,当涂料散发红外光 hv 激发具氧化反应产生负离子的甲壳质系统上的苜蓿芽基因和/或酵素,苜蓿芽基因和/或酵素能阶提高,有发芽的态势,呈现合成反应有电洞的效果,而使甲壳质系统的氧化反应能释放负离子(电子 e),能阶 h 再经 PVA 系统的敏化剂于电解液中和 pt 电极为生氧化和还原反应,另积聚在具氧化反应半导体电极膜的纳米晶上的电子被收集到透电电极面,并经外部电路传输到反电极。

一种新型载体材自动发酵方法,大自然无机载体蜂巢孔洞材能生长很多细菌和生物体,因无机物里有很多矿物质和腐烂游离介质,本新型载体材就是按上述原理来制作,成为一无机高分子金属错体的含菌载体,其最大好处就是防水,举一制作实例,7公斤 PVA 粉末加水热溶解成水溶液后加15公斤硅酸液加6公斤金属盐类,混合均匀后浸泡载体材,使载体材慢慢乾燥,烧结成一陶瓷状,此时结构为 PVA-SI-M金属,再加含浸羧基的酸甲壳质水溶液于陶瓷载体材上,甲壳质水溶液中加微量菌,慢慢互相结合,成 PVA-SI-M-甲壳质,然后细菌会慢慢自动发酵于整个载体材上,成为

PVA-SI-M-甲壳质-蛋白酵素,此时就为无机高分子金属错体的含菌载体,有了无机系统以后就可以配合须要发展无机和有机相关的用途。PVA 加硅酸,因两者-OH 脱水造成 PVA-SI-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素-糖连接结构,蛋白酵素若是用会分解糖的蛋白酵素,加酒精灭菌后成为易挥散溶液或加热乾燥杀菌后皆定型为纳米无机高分子薄膜呈 PVA-SI-M,不会有硅析出反应,其中 SI 和 M 都是纳米级, PVA 可以改用其它含-OH 的 R(聚合物),涂料层呈现错体多孔质结构,具吸附力,是很好的纳米无机载体,也可以做成纳米涂料,纳米微粒放进此载体或涂料,是很好的反应结构,所以经过金属错体后发酵的硅酸,是很好的无机介质,经纳米金属错体聚合物溶液(已发酵)发展的纳米无机高分子薄膜、孔洞载体、球体比没有纳米化更具机能性,一般安定用 PVA-SI-Ca,机能性则用 PVA-SI-其它金属,这正是一种金属错体聚合物溶液在纳米无机物中的应用。

一种在乾式中促进蛋白酵素增加活性的方法,一般菌和酵素都是在水 溶液或液态中, 其活性才显现, 反应良好, 功能才能够表现出来, 但在乾 式中菌和酵素,不是死亡就是休眠,或者活性衰退,不能反应,功能无法表 现出来,菌和酵素在水溶液或液态中之所以能够表现活性和功能,因水的介 质是菌和酵素活着的载体,水中的导电离子是菌和酵素反应电子活动的缓 冲池,所以液态中菌和酵素就有生命力了。现今有一种菌和酵素的乾式系 统就能够有很好的活力,当上述系列反应液有一种氧化缩合反应,其反应结 构是 R-M-NH<sub>2</sub>, 其中的 (M 金属) 又是微量, 在这样情况架桥的蛋白酵素, 其 结构为 R-少量 M-NH2 -蛋白酵素, (因为)少量 M 的关系错体结构不稳固,造 成金属 M 在各个 NH2-蛋白酵素上(游离)跳动,此时虽为乾式结构,因为金 属游离跳动在整个错体中如同导电离子在游走,就如同在水中一样,所以乾 式中活性能显现,反应良好,功能能够表现出来。举一实列,羟丙基甲基纤 维素溶于维他命 C 中, 以少量的金属盐并配合正常氨基量, 加蛋白酵素后, 乾 式中蛋白酵素的活性和功能照样表现出来,从此蛋白酵素应用的空间大大 增大,从只能液相反应,现在变成气相和固相也可反应了。其中维他命 C 和 铁离子扮演还原和氧化的一串电子流,维他命 C 太多则贰价铁离子无法氧 化变参价,则倾向缩合反应,因为维他命 C 抗氧化力太强了,维他命 C 太 少,则贰价铁离子变参价后无法还原,氧化力就弱了,所以两者和整个错 体有连动关系。

25

30

35

一种金属错体聚合物溶液在生物芯片中的应用,上述溶液都有蛋白质的特性,蛋白质与无机高分子载体(包含无机和有机架桥的无机高分子或纳米无机高分子)或高分子架桥连接剂表面结合,同时仍保留蛋白质的物化性质和生物活性。通过蛋白质芯片技术可以高效地超大量获取生物体中蛋白质信息,是蛋白质组研究的重要手段。比如基因芯片和蛋白芯片,这些芯

片的制造方法在金属错体聚合物溶液中,藉溶液的打印/喷印印刷探针和微电子工业中的微细加工技术。如显微打印、压电打印(如同喷墨打印机一样)、光学掩模光刻技术、反应离子蚀刻、微注入浇铸和聚合膜浇铸法等,在纳米无机高分子载体等基底材上加工出用于生物样品分离或者反应的微米尺寸的微结构。比如先在纳米无机高分子载体上面涂覆一层塑料绝缘薄膜,用电子计算器控制的极狭窄的一束聚焦的 X 光束或电子束,在具有塑料绝缘薄膜上画出一条条互相平行的条纹。条纹的宽度为几十纳米,条纹之间的距离为 200-250nm。用乙醇把光束照射的那部分塑料溶解掉,蚀出一条条缝隙,让纳米无机高分子从缝隙中曝露出来,这时把单糖-M-NH<sub>2</sub>-DNA (从植物纤维已发酵好)「嫁接」上去,然后把塑料绝缘薄膜和单糖-M-NH<sub>2</sub>-DNA 相附着的地方洗掉。如果按设计需要,就可以使单糖-M-NH<sub>2</sub>-DNA 上的 M 为传输电脉冲所需的金属(如银)。这就是生物集成电路,另以含氨基的树脂或无机物如多聚赖胺酸或胺基硅烷为已发酵金属错体聚合物溶液,经固液分离的溶液(已无氨基酵素保存不久)按上述方法马上"嫁接"在含氨基的树脂或无机物如多聚赖胺酸或胺基硅烷的芯片载体上也可以。

15

20

25

30

35

在纳米无机高分子为基底制作的微流体电泳芯片。采用光刻技术对所 设计的流路进行刻蚀,在微信道里加入待测样品和检测试剂,微流体芯片 中蛋白质吸附表面增大,分析敏感度高,检测时间少。此蛋白芯片已经可 以做到在载体上固定多种活性蛋白质;蛋白质工程已可获得大量重组高专 一性蛋白以用于芯片制造。若用已发酵甲壳质或羟丙基甲基纤维素纳米系 统制作生物芯片则适合显微打印、压电打印法。假如要得到 DNA 导电链, DNA 与金属离子形成的高分子错体表现出分子导线行为,当 DNA 表面覆盖金属 离子较多时,就是 R-单糖-M-NH2-DNA, 其中 R 为纳米无机高分子膜,成了 异电的 DNA 链,可用于纳米生物电路。要得到具活性蛋白质,金属错体聚 合物溶液就要以干式中促进蛋白酵素增加活性的方法来制作生物芯片,举 例以 R-单糖-M-NH<sub>2</sub>-DNA 配合维他命 C 与铁金属或其它羧基的酸与银金属来 设计生物芯片,以植物纤维-单糖-M-NH2-DNA(已发酵好)为中间制程,然后 挤出单糖-M-NH,-DNA, 打印在 R 为纳米无机高分子膜上, 改为纳米无机高分 子膜-单糖-M-NH2-DNA 的架桥结构, 使生物芯片在干式中就能促进蛋白酵素 增加活性,发挥生物芯片在生医检测和各方面的应用。假如生物芯片上纳 米无机高分子膜-单糖-Ca-NH2-DNA 是这样的状态, 金属离子是 Ca 或复合 Ca 金属,芯片上蛋白酵素就必须有水(吸湿度)或设计通电才能增加活性,达到 芯片上蛋白酵素活性高低有无是可以控制的。

反应性载体材,这已披覆纳米无机高分子,呈 PVA-SI-M 错体(详见上段)的陶瓷结构当触媒载体,其气孔率在 80%以上,混合已加入 0.1~3%的 PVPK-30 的均匀于缩合反应溶液或氧化缩合反应溶液,并在载体材中,注入

上述药液使充份吸收浸透,然后烘乾除去水份,烘乾温度 90℃持续 40 分钟,使固定化存放,其保存效果没有时间限制,也不会吸收游离空气中的其他气味,当有机溶剂气体经过这载体材,才会产生缩合反应,其产生反应的条件就是有机溶剂或石油系气体或有机溶剂相类似分子量并类似结构气体,且常温就可反应,配合潮湿(含水)或乾式状态的空气来达成使用。另废溶剂气体处理另一方式是利用缩合反应药液或氧化缩合反应溶液,依处理废溶剂气体多寡来决定气液相容反应洗涤塔的大小,并以药液常温反应速率和洗涤塔气液比来决定溶剂废气处理量,以 350L 缩合反应药液为例,洗涤塔水槽为圆型 500L 的容量,抽水机转速每分钟 20 1,使洗涤塔为密闭式,只留溶剂气体加入和出口,溶剂气体会反应缩合成塑料薄膜,最后变成微细胶泥,混入液中或浮出在反应桶槽的周边,桶槽边并附药液洗涤反应过滤系统,使反应胶泥得以排出,排出胶泥可以资源回收当固态燃料使用,如此就是一套溶剂气体处理的方法。

溶剂处理方式是利用缩合反应药液或氧化缩合反应溶液,依处理废溶剂液多寡来决定反应桶槽的大小,并以药液常温反应速率来决定溶剂废液添加量,以 350L 缩合反应药液为例,桶槽为圆型 500L 的容量,搅拌机转速每分钟 500 转,使桶槽上盖为密闭式,只留搅拌机轴心孔和溶剂加药口,桶槽边并附药液反应过滤系统,使胶泥得以排出,举例溶剂废液的加入量为每分钟 150cc ,采用定量加药机加药,此反应液在高速的搅拌槽,徐徐的加入少量液态溶剂,在搅拌机的搅拌转速每分钟 1 佰~5 千转,液态溶剂会反应缩合成塑料薄膜,最后变成微细胶泥,混入液中或浮出在反应桶槽的周边,经过过滤系统把胶泥排出,废溶剂液就可以一直再徐徐的加入,排出胶泥可以资源回收当固态燃料使用,如此就是一套溶剂处理的方法。

本发明提出的实施例: 把黏度 CPS 为 75000 的羟丙基甲基纤维素的粉沫 1~4%, 置入含 1~4%醋酸或其他酸 (包含具有-C00H 羧基的酸等有机与无机酸) 和 97~88% 水的混合溶液中,在 20℃时,制成透明的羟丙基甲基纤维素浆液。将这些浆液和 1~4%酸化或氯化或氢氧化 (指硝化腐植酸钠时)或无机高分子一价、两价或三价金属离子 (可混合两种两价金属离子以上,局部或单独添加前述金属离子 1~3%的 0.1~80%酸化或氯化或硝化或无机高分子铁离子对气体具有氧化反应能力)充份搅拌混合,搅拌转速在每分钟 200 转,就成缩合反应溶液和氧化缩合反应溶液和其他反应液。

下述就是各种反应液的配方实施例:

实施例1

15

25

35

氧化反应液乾燥后薄膜空气摩擦产生负离子的应用的质量组成为:

醋 1.30%

甲壳质粉末 1.30%

水 90.6% 硫酸铜 3.40% 硫酸铁 3.40%

上述配方其中甲壳质要在 CPS 100 至 CPS 240 之间这样黏度,所产生的高分子错体中为较低分子错体,才会空气摩擦产生负离子,以侦测器测知含有 0-2 氧负离子。此配方中铜离子和铁离子是复合混在一起,铁离子在错体中氧化了 ,铜离子在复合状态却把氧化铁离子给还原了,呈现众多金属离子半架桥一个-R主体,所以错体中电子流串永远大于电洞,电子流负离子可以不断产生。

实施例 2(已有羧基的碱性系统)

氧化反应液乾燥后薄膜空气摩擦产生负离子应用的质量组成为:

硝化腐植酸钠

100 毫升

氢氧化铜

2 克

氢氧化铁

2克

乙二胺

0.3%

空气摩擦产生负离子以侦测器测知含有 o-2 氧负离子

实施例3

裂解反应液的质量百分比组成为:

水

94%

酷

10

15

20

25

30

35

2%

羟丙基甲基纤维素

2%

硫酸镁

3%

做好反应液以 0.05cc 丙酮滴落扩张于反应液表面,约 20 秒

丙酮扩张的表面裂解成微细胶膜, 丙酮不见了。连续同样动作亦是如此。反应时间较长因产生电洞, 丙酮化学状态是慢慢崩溃。

实施例 4

缩合反应液中处理有机溶剂的应用(也可发酵、纳米应用)的质量百分 比组成为:

醋

2 %

甲壳质粉末

2 %

无菌水

2 ,0

氯化锌

94 %

SKG TO PT

2 /0

PVP K-30

0.3%

做好反应液以 0.05cc 丙酮滴落扩张于反应液表面,约 10 秒丙酮扩张 的表面缩合成微细胶膜,丙酮不见了。连续同样动作亦是如此。

实施例 5

缩合反应液中乾式(没有水的状态)就可处理有机溶剂的应用(也可发酵、纳米应用)的质量百分比组成为:

无菌水

93%

柠檬酸或含羧基的酸 2%

羟丙基甲基纤维素

(cps75000 黏度)

硫酸镁或硫酸铜

2%

2%

氨水

5

15

20

25

30

35

1%

做好反应液以 0.05cc 丙酮滴落扩张于反应液乾式表面,约 10 秒丙酮扩张的表面缩合成微细胶膜,丙酮不见了。连续同样动作亦是如此。当以cps400 黏度的羟丙基甲基纤维素按上述配方来施做,发现为分子量较小的错体结构,倾向氧化缩合特性,再也不是单纯缩合反应,而是氧化缩合反应。

实施例 6

氧化缩合反应液(也可发酵、纳米应用)的质量百分比组成为:

腐植酸

100 毫升

硫化铜

0.35 克

硫酸铁

0.05 克

氨水

0.3%

做好反应液以 0.05cc 甲苯滴落扩张于反应液表面,约 10 秒甲苯扩张的表面氧化缩合成微细分散膜而后看不到,甲苯味不见了。连续同样动作亦是如此。

实施例7

缩合反应溶液中处理有机溶剂的应用其质量百分比组成为:

聚乙烯醇

44 克.

水

721 毫升

加热搅拌溶解后再加

硫酸铜

44 克

氨水

26.2 毫升

做好反应液以 0.05cc 丙酮滴落扩张于反应液表面,约 10 秒丙酮扩张 的表面缩合成微细胶膜,丙酮不见了。连续同样动作亦是如此。

实施例8

发酵用生化溶液也是金属酵素生物催化剂,也是人工仿制甲壳质溶液, 其质量百分比组成为:

无菌水

94%

醋或含羧基的酸

2%

```
羟丙基甲基纤维素
                    2%
       硫酸镁或硫酸钙
                    2%
                    2%
       氨水
       发酵菌
                  微量
     经发酵后存放多年以上,效力还是存在。
5
     实施例9
     杀菌剂溶液,其质量百分比组成为:
       无菌水
                    94%
      脂肪酸钠
                    3%
      硫酸镁
                  0.01%
10
      氨水或尿素
                    3%
     以脚气菌为例以上述杀菌液涂抹于患处后半天时间完全消灭。
     实施例 10
     菌体保存系统中的应用(也可保存、纳米应用), 其质量百分比为:
       无菌水
                   82%
15
       醋或含羧基的酸
                    2%
       聚乙烯醇
                    4%
      硫酸镁或硫酸钙
                   4%
      氨水
                    3%
      醣类(单糖或双糖)
                   5%
20
                  少量
     经保存后存放一年以上,效力还是存在。
     实施例 11
     食品医疗保健中的应用(也可发酵、纳米应用),其质量百分比为:
      无菌水
                              90%
25
      醋或含羧基的酸
                               2%
      脂肪酸(裂解过油)
                               1%
      硫酸钙和各式无机盐类共(各个单一加入)2%
      氨水或蛋白质
                               2%
      醣类(单糖或双糖)
                               4%
30
      体内发酵酵素
                             微量
    使体内发酵旺盛,细胞常常更新而活。
     实施例 12
     油制品中的应用(也可发酵、纳米应用),其质量百分比组成为:
      无菌水
                              30%
35
      含羧基的酸
                              10%
```

脂肪酸(裂解过工业用油)	20%
硫酸钙或金属盐	10%
氨水	10%
醣类(单糖或双糖)	20%
油特殊用途发酵酵素	微量

油乳化状物质经水份蒸发或脱水处理后,与各式油品相溶合当作添加助剂。

#### 实施例 13

5

10

15

20

25

35

植物中化学物质生产应用(可发酵、纳米应用),其质量百分比为:

无菌水90%醋或含羧基的酸2%cytokinin-0-glucosides2%硫酸钙和各式无机盐类共(各个单一加入)2%2%

植物特殊 DNA、RNA 和/或酵素

模拟与植物部份细胞组织一样的载体或和植物中脂肪酸-M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素-糖载体配合固定化载体(举例 R-稻谷-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素系统)一起培养。

微量

2%

#### 实施例 14

细胞或菌或蛋白酵素增殖用培养基的质量百分比组成为:

醋或含羧基的酸 2%

硫酸镁和各式无机盐类共(各个单一加入)2%

氨水 2%

细胞体或菌或蛋白酵素 微量

事先纯化细胞系。

羟丙基甲基纤维素

实施例 15

纳米过滤系统中的应用(也可发酵、纳米制造(麦芽糖不可用于纳米制造)),其质量百分比组成为:

 30
 无菌水
 92%

 醋或含羧基的酸
 2%

 麦芽糖或其他双糖
 2%

 硫酸镁或硫酸钙
 2%

 氨水
 2%

发酵菌(麦芽糖不用) 微量

制成纳米滤布(膜),在显微处理下,看见所劫留物。

#### 实施例 16

5

15

20

30

纳米制造液的质量百分比组成为:

醋或含羧基的酸1.3%羟丙基甲基纤维素1.3%硫酸钛7.21%氨水1.3%	无菌水	88.89%
硫酸钛 7.21%	醋或含羧基的酸	1.3 %
	羟丙基甲基纤维素	1.3 %
<b>氨水</b> 1.3 %	硫酸钛	7.21%
	氨水	1.3 %
发酵菌	发酵菌	微量

全发酵涂布后半燃烧得纳米二氧化钛微粒膜。或者二氧化钛微粒与 10 PVA-SI-M 纳米无机高分子薄膜复合在一起。

PVA (聚乙烯醇) 是有机, 硅酸和 M 是无机, 两者错体合起, 既不是有机的吸附多孔体, 也不是无机的多孔质陶瓷, 而是纳米无机高分子薄膜, 有机与无机的纳米复合体。

实施例 17

纳米陶瓷中的应用,其质量百分比组成为:

<b>无菌水</b>	86%
醋或含羧基的酸	2%
羟丙基甲基纤维素	2%
硫酸钛	10%
氨水	2%
发酵菌	微量

上述已发酵纳米金属错体聚合物溶液熔缩成凝胶态,

浇注成氧化钛素坯,在600℃下烧结。

25 实施例 18

纳米塑料的应用的质量百分比组成为:

腐植酸

90 毫升

硫化锌

10 克

氨水

0.3%

发酵菌发酵

上述已发酵纳米金属错体聚合物溶液 50%

丁腈橡胶

50%

然后混炼搅拌中渐进加热蒸发得纳米橡胶

35 实施例 19

纳米纺织工业中的应用(也可发酵、纳米应用),其质量百分比为:

	加无菌水(覆盖成半流体)	60%
,	含羧基的树脂 Amberlite	
	IRC-50	3%
	葡萄糖或单糖	2%
	硫酸锌或硫酸钛或硫酸铝	2%
	氨水(或含氨基的树脂)	3%

上述单一错体液和 30%植物纤维或无机高分子粉状载体,产生大分子错体然后加菌发酵悬浮培养使纳米化。从植物纤维或无机高分子粉状载体和含羧基的树脂挤出,挤下的金属错体聚合物溶液紫外线光照杀菌,为R-NH<sub>2</sub>,就是纳米单糖-M-NH<sub>2</sub>(为纳米金属化合物)进行染印加工。

## 实施例 20

5

15

20

25

30

纳米液晶的质量百分比组成为:

无菌水	92%
醋或含羧基的酸	2%
羟丙基甲基纤维素	2%
硫酸银	0.4%
氨水	2%
核酸	微量

得液晶和全发酵涂布后半燃烧得纳米液晶导电膜。

## 实施例 21

半导体中有机 EL 的应用(也可发酵、纳米应用), 其质量百分比为:

无菌水	90%
醋或含羧基的酸	2%
葡萄糖或单糖	2%
硫酸铱或硫酸铂	0.4%
氨水	2%
高分子架桥连接剂如 PVP	0.03%
特殊的 DNA 或 RNA (如光合	作用机制) 微量

实施例 22

生质能源电池中的应用, 其质量百分比组成为:

	无菌水	90.6%
	醋	1.30%
	甲壳质粉末	1.30%
35	硫酸铜	3.40%
	硫酸铁	3.40%

PVP K-30

0.01%

苜蓿芽已刚发芽的基因和酵素发酵,配合红外光涂料和 PVA 系统敏化剂。

#### 实施例 23

5

10

15

20

25

30

纳米无机高分子金属错体载体材(可发酵、纳米应用)质量百分比:

水

*硅* 酸 3.75%

聚乙烯醇 1.75%

硫酸镁或硫酸钙 1.5%

热溶解后浸泡载体材,慢慢乾燥,烧结成一陶瓷状

83%

醋或含羧基的酸 2%

甲壳质 2%

无菌水 96%

发酵菌 微量

慢慢自动发酵于整个载体上

#### 实施例 24

纳米无机高分子薄膜、孔洞载体、球体材应用, 其质量百分比为:

无菌水87%硅酸3.75%

聚乙烯醇 1.75%

醋(或含羧基的树脂) 2%

硫酸金属盐或硫酸钙 1.5%

葡萄糖或单糖 2%

氨水(或含氨基的树脂) 2%

分解糖的发酵菌 微量

成为纳米 PVA-金属 M-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素-糖这样系统,若是用会分解糖的蛋白酵素,加热乾燥杀菌后成为纳米无机高分子薄膜、孔洞载体、球体材呈 PVA-SI-M(为纳米金属聚合物),另一方法固液分离也可得到。

#### 实施例 25

在乾式中(没有水的状态)促进蛋白酵素增加活性的方法和应用,(可发酵、纳米应用)其质量百分比组成为:

无菌水94%维他命 C2%

35 羟丙基甲基纤维素 2%

硫酸铁或硫酸钙 0.4%

氨水

2%

发酵菌

微量

发现乾式中菌的活性依然旺盛存在没有时间限制。

实施例 26

在乾式中(没有水的状态)促进蛋白酵素增加活性的方法和应用(可发酵、纳米应用),其质量百分比组成为:

无菌水94%维他命 C2%甲壳质2%硫酸铁或硫酸钙0.4%氨水2%

发现乾式中菌的活性依然旺盛存在没有时间限制。

微量

实施例 27

发酵菌

10

20

30

15 生物芯片中的应用(没有水的状态),其质量百分比组成为:

无菌水94%维他命 C2%葡萄糖或单糖2%硫酸铁0.4%氨水2%DNA微量

先用植物纤维当载体来发酵

从植物纤维挤出打印在纳米无机高分子薄膜上当载体芯片兼具高分子 25 错体的 R。

实施例 28

生物芯片中的应用(没有水的状态), 其质量百分比组成为:

加无菌水(覆盖成流体)80%

维他命 C

2%

羟丙基甲基纤维素

2%

硫酸铁或硫酸钙

0.4%

多聚赖胺酸或胺基硅烷16%(经干燥固态成粉状)

发酵生物蛋白

微量

悬浮培养发酵后经固液分离的溶液(已无氨基酵素保存不久)按文中所 35 述方法马上"嫁接"在含氨基的树脂或无机物如多聚赖胺酸或胺基硅烷的 芯片载体上。 实施例 29

人工仿制氨基葡萄糖中的应用, 其质量百分比组成为:

含羧基的树脂

3%

水

91%

葡萄糖

5

15

20

25

30

35

3%

硫酸钙

0.01%

氨水或尿素

3%

或用植物纤维当载体来促进反应,从纤维挤出后成为葡萄糖-微量钙-NH<sub>2</sub>,带氨基金属化合物),可用于食品保健、化妆品、乳化等功能,当以椰子纤维和/或棕榈纤维(富含脂肪酸或羧基的酸的纤维)为载体用尿素反应,从纤维挤出后成为四级氨盐阳离子液体可为婴儿洗发精、杀菌用途。

实施例 30

生物细胞或菌或蛋白酵素培养纯化中的应用, 其质量百分比组成为:

加无菌水(覆盖成半流体) 60%

已磨碎稻谷(聚糖物质和钙)7%(此纳米金属聚合物也可人工仿制)

氨水

3%

发酵菌

微量

用已切碎植物纤维(富含羧基的酸的纤维) 30%或含羧基的树脂如Amberlite IRC-50 当载体悬浮培养来发酵促进反应,成为 R-稻谷-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,从纤维或含羧基的树脂和稻谷经过滤挤出后,为纯化生物细胞或菌或蛋白酵素。

实施例 31

生物细胞或菌或蛋白酵素培养纯化中的应用, 其质量百分比组成为:

已杀菌过泥煤

5%

硫酸钙

2%

(加少量无菌水)

上述两者经混合均匀渗透固化,烘乾吹走硫酸根成为

泥煤-钙

无菌水

90%

氨水

3%

发酵菌

微量

用已切碎植物纤维(富含羧基的酸的纤维)当载体或不用当载体悬浮培养来发酵促进反应,成为 R-泥煤-钙-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,从纤维和泥煤(含钙,氨基架桥在里面为带氨基纳米金属聚合物)经过滤挤出后,为纯化生物细胞或菌或蛋白酵素。

实施例 32

5

10

25

35

生物细胞或菌或蛋白酵素培养纯化中的应用, 其质量百分比组成为:

醋2%甲壳质 (CPS 越高越好)4%硫酸钙3%无菌水92%

上述两者混合均匀经酸碱平衡沉淀析出和钙结合的错体固态物,过滤出来(已无醋酸)烘乾吹走硫酸根成为

甲壳质-钙

加无菌水(覆盖成半流体)20%

氨水

微量

发酵菌

微量

和含羧基的树脂如 Amberlite IRC-50 约 4%或已切碎植物纤维(富含 羧基的酸的纤维) 当载体悬浮培养发酵后成为 R-甲壳质和钙-NH<sub>2</sub>-蛋白酵素,从纤维和甲壳质(含钙,氨基架桥在里面) 经过滤挤出后,为纯化生物细胞或菌或蛋白酵素。

以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然而并非用以限定本发明,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围内。

## 工业应用性

本发明提出的一种错体结构的聚合物,其中的羟丙基甲基纤维素浸酸溶液的浓度为 0.1~10%,其实是用水:醋酸或其他酸:羟丙基甲基纤维素或其他(化学物质-0H)n 的高分子:酸化或氯化一价、两价或三价金属离子按97:1:1:1和88:4:4的区间做比例配制,依序搅伴添加而成,再加入氨(或胺类物质),已有氨基不用加,进一步加入菌或酵素或更微小的核酸或部份可行细胞体就可发酵长成,用于生化和制造纳米、液晶材料。

由上述技术方案,本发明与传统技术相比,有下述优点:

- 1、本发明对溶剂气体或液体反应速度快,不须高温高压,常温就可使用,不须耗费大量财力物力,经济实惠。
  - 2、本发明安全性高,不须动火,无工业安全的忧虑。
  - 3、本发明保存期长,不易损坏,使用寿命也非常的长久,没有饱合的

忧虑, 因是触媒介质反应。

- 4、本发明解决了有机溶剂处理的问题和发酵的困难问题,并解决了化工中氧化能力、缩合能力、氧化缩合能力、裂解能力种种反应瓶紧的问题。
- 5、本发明创造了含金属离子人工仿制的甲壳质溶液,增加了甲壳质的 。 来源及多元应用性。
  - 6、本发明创造了侦测气体、人工仿制氨基葡萄糖、杀菌剂、发酵用生化反应、生物蛋白及其代谢物纯化、基因工程、菌保存系统、医学、油品、植物、半导体应用性及细胞增殖新培养基。
- 7、本发明创造了纳米过滤、纳米材料、纳米陶瓷、纳米塑料、纳米纺 10 织制造的新技术。
  - 8、本发明是一种很好的金属酵素生物催化剂。
  - 9、本发明创造了电池、液晶材料、生物芯片的新技术。

## 权利要求

- 1、一种金属错体聚合物溶液,其特征和各组成物质量百分比配比范围在于:由水: 0.1-99.87%和R-C00H: 0.01-40%溶解醣类分子(含氨基葡萄糖)和/或具有羟基或羟基并氨基和/或醣类的聚合物(含壳聚糖):0.01-30%和金属盐 0.01-30%按照常规方法依序添加搅拌或加热混合均匀而成的溶液,其中的R-C00H是有机酸或有机酸物,包括一种或一种以上的金属错体聚合物。
- 2、根据权利要求 1 所述的金属错体聚合物溶液, 其特征在于金属错体聚合物溶液是由水和 R-COOH 溶解醣类分子和/或具有羟基和/或醣类的聚合物, 然后添加金属盐和氨或胺类物质, 并按照常规方法混合均匀而成。

10

15

20

25

30

35

- 3、根据权利要求 1 所述的金属错体聚合物溶液,其特征在于金属错体聚合物溶液是由水和 R-COOH 溶解为醣类分子和/或含单糖双分子,然后添加金属盐和氨或胺类物质,并按照常规方法混合均匀而成。
- 4、根据权利要求 1 所述的金属错体聚合物溶液,其中所述的该金属错体聚合物溶液是由水和 R-COOH 和/或碱性皂化中溶解 R-COOH 具有中高量烃基的 R 如脂肪酸和/或醣类分子,然后添加金属盐和氨或胺类物质,并按照常规方法混合均匀而成。
- 5、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述的金属错体聚合物溶液,其特征在于其中所述的金属盐为一种或一种以上的一价、二价或三价金属盐,其中所述的金属盐为铍、镁、钙、锶、钡、镭、镍、铬、铅、铜、铁、锌、钛、锰、钴、银、金、铂、钯、镉、锂、铷、铯、汞、锡、锆、铝、铊、锑、铋、锗、镓、钼、钨、钇、钪、铑、铱、锝、锇、钌、铼、钒、铟、镧系和锕系的金属盐。
- 6、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述的金属错体聚合物溶液,其特征在于其中所述的 R-C00H 为一种或一种以上,其中的 R 为烃基或烃基物,所述的 R-C00H 为单羧酸、二羧酸、三羧酸、乙酸、柠檬酸、维他命 C、水杨酸、乙二酸、甲酸、丙酸、丙二酸、乳酸、苹果酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、富马酸、正酸、草酸、月桂酸、酒石酸、枸杞酸、腐植酸、硝化腐植酸、脂肪酸、植物中的 OPINES、富含羧基的酸的纤维、含羧基的树脂如Amberlite IRC-50。
- 7、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述的金属错体聚合物溶液,其特征在于其中所述的醣类分子和/或具有羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类的聚合物为一种或一种以上,该醣类分子和/或具有羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类的聚合物为下列物质中的一种: 蔗糖; 麦芽糖; 乳糖;海藻糖; 双糖类; 单糖类(含氨基葡萄糖); 甲壳质(壳聚糖); 裂解油类;

海藻细胞壁(内含钙可不加金属盐);植物谷如稻谷(已有钙可不加金属盐);cytokinin-0-glucosides 等含单糖双分子;或要配合氨类(或胺类)物质的聚乙烯醇或单独聚乙烯醇;或要配合氨类(或胺类)物质不需酸溶解的腐植酸、硝化腐植酸、泥煤;

或单独的腐植酸、硝化腐植酸、泥煤; 或氨基聚乙烯醇;

或 0.1~6%的羟丙基甲基纤维素和1~4%的甲壳质;

5

20

25

30

35

或 0.1~6%的羟丙基甲基纤维素和 1~4%人工合成的甲壳质;

或要配合氨类(或胺类)物质的羟丙基甲基纤维素;或羟丙基甲基纤维素;或上述具有羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类的高分子聚合物或和油或和糖相混合。

- 8、根据权利要求 1 所述的金属错体聚合物溶液,其特征在于金属错体聚合物为单糖分子(含氨基葡萄糖)或含单糖双分子或双糖或羟基或羟基并氨基和/或羧基和/或醣类聚合物的金属错体聚合物溶液,其中含有高分子架桥连接剂(单糖或含单糖双分子的金属错体聚合物溶液较多用)和/或无机高分子载体(包含无机和有机架桥的无机高分子或纳米无机高分子)和/或植物纤维(包含富羧基的酸的纤维或改质富含羧基的酸的纤维) 和/或含羧基的树脂如 Amberlite IRC-50 和/或含氨基的树脂或无机物如多聚赖胺酸或胺基硅烷,其中金属错体聚合物和/或无机高分子载体和/或植物纤维和/或含羧基的树脂和/或含氨基的树脂或无机物可以固液分离,纯化为带氨基金属化合物或带氨基金属聚合物或带氨基纳米金属聚合物或带氨基结性物蛋白。
- 9、根据权利要求1所述的金属错体聚合物溶液,其特征在于金属错体聚合物溶液中含有与错体结合的吸湿剂。
- 10、根据权利要求 8 或 9 所述的金属错体聚合物溶液, 其特征在于其中 所述的高分子架桥连接剂或错体结合的吸湿剂为 PVP 既聚乙烯吡咯烷酮。
- 11、根据权利要求 1 所述的金属错体聚合物溶液, 其特征在于其中含有蛋白酵素或菌或细胞。
- 12、根据权利要求 1 所述的金属错体聚合物溶液, 其特征在于金属错体聚合物溶液和/或具有羟基的聚合物中含有硅酸类和/或纳米粉末。
- 13、根据权利要求 1 所述的金属错体聚合物溶液, 其特征在于金属错体聚合物溶液于制造纳米材料或纳米陶瓷或纳米塑料或纳米纺织工业应用从气体、液体到固体中含有臭氧、强氧 0-2 或 02-、双氧水、氮气、氨和氨气、硫和硫气、磷酸、盐酸、硝酸、氢氟酸、硼酸、硫酸、碳酸、磺酸、次氯酸、三氯乙酸、间苯二酸、邻苯二酸、石墨、碳黑、骨、珍珠、牙釉。
  - 14、根据权利要求 1 所述的金属错体聚合物溶液, 其特征在于金属错

体聚合物溶液于纳米塑料或纳米纺织工业应用中含有塑料或橡胶聚合物。

- 15、一种金属错体聚合物溶液在氧化反应中产生氧负离子和裂解反应(不含壳聚糖金属错体聚合物溶液)中的应用。
  - 16、一种金属错体聚合物溶液在缩合反应和氧化缩合反应中的应用。
- 17、一种金属错体聚合物溶液在人工仿制甲壳质(不含壳聚糖金属错体聚合物溶液)、人工仿制氨基葡萄糖(含带氨基金属聚合物或带氨基金属化合物或带氨基纳米金属聚合物或带氨基纳米金属化合物或纳米金属聚合物或纳米金属化合物制造)中的应用。

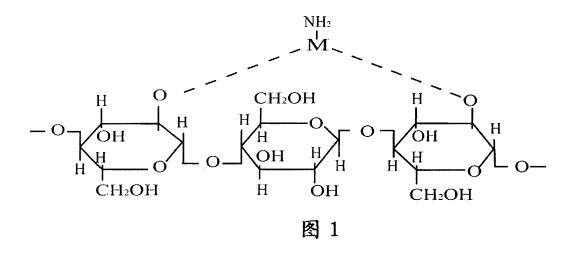
5

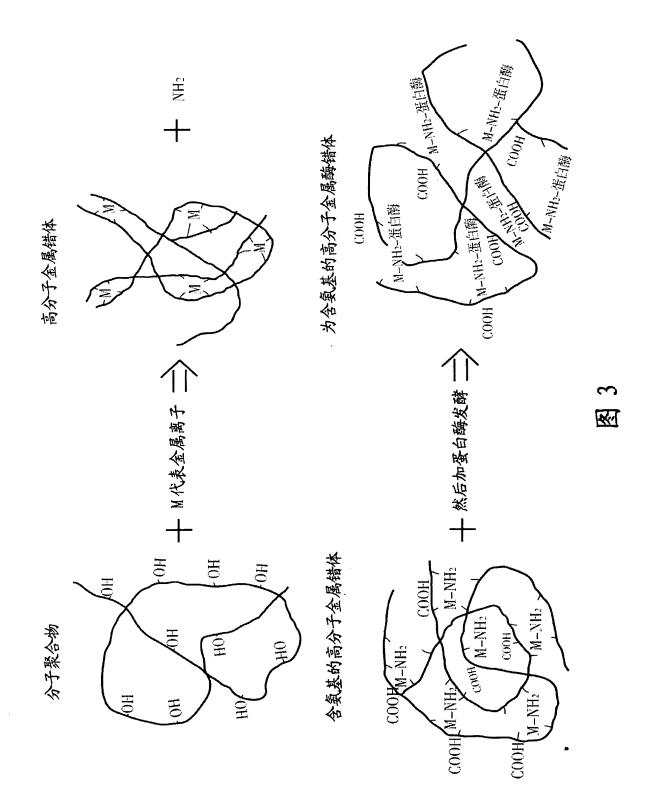
10

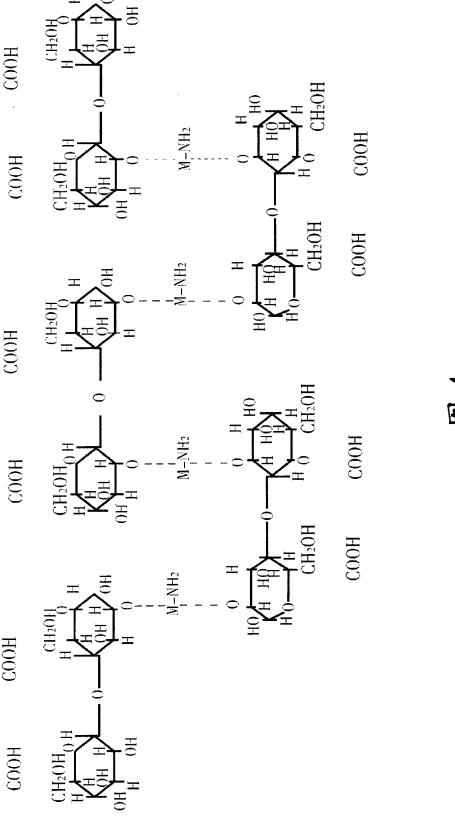
15

20

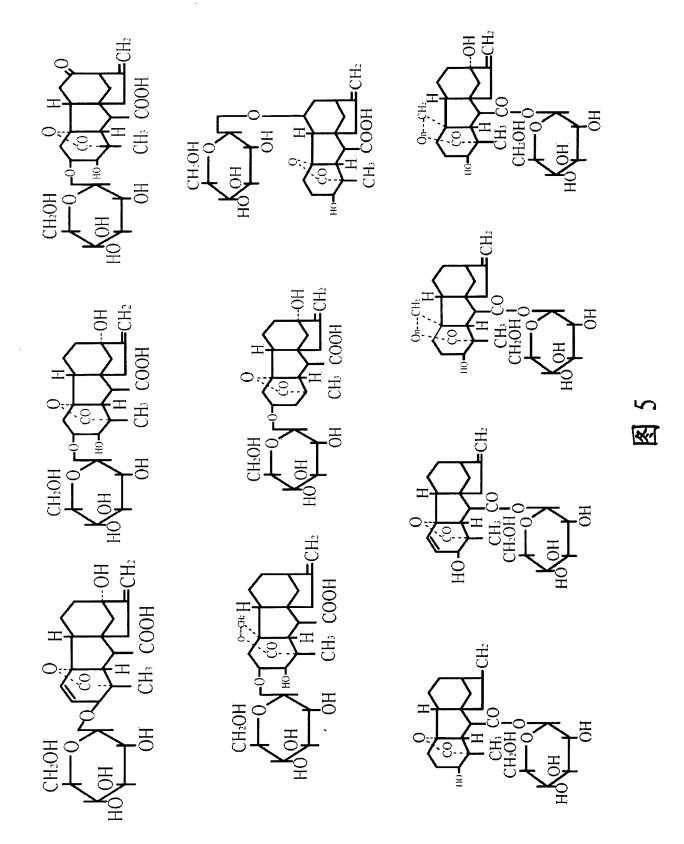
- 18、一种金属错体聚合物溶液在发酵用生化反应(含生物细胞或菌或蛋白酵素及其代谢物培养纯化)中的应用。
- 19、一种金属错体聚合物溶液在金属酵素生物催化剂(包括在乾式中促进蛋白酵素增加活性)中的应用。
- 20、一种金属错体聚合物溶液(不含壳聚糖金属错体聚合物溶液)在杀菌剂中的应用。
- 21、一种金属错体聚合物溶液在细胞或菌或蛋白酵素培养基和保存系 统中的应用。
  - 22、一种金属错体聚合物溶液(不含壳聚糖金属错体聚合物溶液)在食品医疗保健中的应用。
    - 23、一种金属错体聚合物溶液在植物中化学物质生产的应用。
    - 24、一种金属错体聚合物溶液在基因与载体中的应用。
  - 25、一种金属错体聚合物溶液(不含壳聚糖金属错体聚合物溶液)在纳米过滤系统中的应用。
    - 26、一种金属错体聚合物溶液在发酵制造纳米材料中的应用。
- 27、一种金属错体聚合物溶液在纳米无机物和纳米陶瓷和纳米塑料和 25 纳米纺织工业中的应用。
  - 28、一种金属错体聚合物溶液在制造液晶和半导体(含壳聚糖指生物半导体)和生物芯片中的应用。
    - 29、一种金属错体聚合物溶液在电池的应用。
- 30、一种金属错体聚合物溶液在处理溶剂液体(含油制品处理应用)和 30 去除(含壳聚糖指处理有机溶剂)、侦测有机气体浓度中的应用。







<u>冬</u>



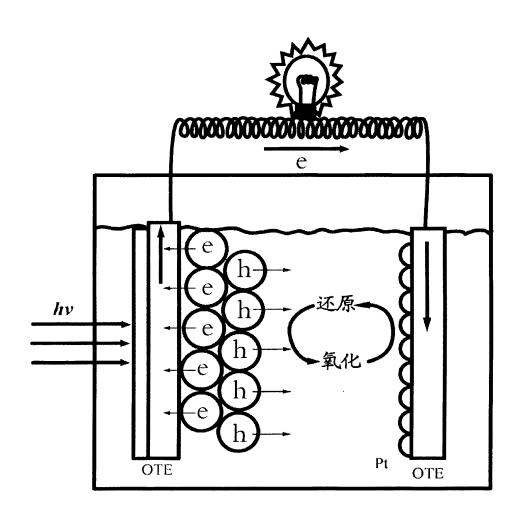


图 6

International application No. PCT/CN2005/000132

#### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08L1/02 C08L5/00 C08B37/00 C07H3/00 C07H5/06 C07H23/00 C05F5/00, C05F11/00 D06M15/03 A23K1/02 A23K1/06

A61L15/08 A61L24/08 A61K7/16 B01J20/24 B01D53/34 B01D71/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED IPC7 C08L1 C08L5 C08B37 C07H3 C07H5 C07H23 C05F5 C05F11 D06M15 A23K1 A61L15 A61L24 A61K7 B01J20 B01D53 B01D71

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

#### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
х	CN1081930A (HUAD-N)16.Feb.1994 (16.02.1994), see example 2	1-7、30
x	CN1234367 A(FUJI-N)10.Nov.1999 (10.11.1999), see example 1	1, 5-7, 30
x	CN1458072A (QIUM-I)26.Nov.2003 (26.11.2003) see description page 3 line 6—page 6 line 30	1、5-8、30
x	CN86104026A (UYNW-N)06.Dec.1987 (06.12.1987) see description page 1 line 13—page2 line 1	1、5-8、20
x	CN1378007A (LINY-I)06.Nov.2002 (06.11.2002) example1	1、5-7、20

☑ Further	documents are	e listed in	the continua	tion of Box C

See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 25.April2005(25.04.2005)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Date of mailing of the international search report

2 6 · MAY 2005 (2 6 · 0 5 · 2 0 0 5)

Authorized officer

Shou Jian Hong

Telephone No. 62085557

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (April 2005)

International application No.
PCT/CN2005/000132

<del></del>		PCT/CN2005/000132
C (Continua	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant pass	sages Relevant to claim N
х	Journal of molecular science, Vol.13, No.3, published in September,1997	1, 5-8
	(Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. Beijing 100084, China)	
	ZHOU YA GUANG, "The research on Structure and Property of	
	Chitosan Linking Membrane",	
	See page 168-169	
ļ		
1		
ļ		

Form PCT/ISA /210 (continuation of second sheet ) (April 2005)

International application No. PCT/CN2005/000132

Box No	o. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)
This int	ternational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:  Claims Nos.:  because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. 🗌	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. 🔲	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box No	o. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)
	ternational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  1, 15-30
1. 🗆	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. 🖾	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. 🗆	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. 🗆	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remai	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.  The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.  No protest accompanied the payment of additional search fees.

Information on patent family members

International application No. PCT/CN2005/000132

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1081930A	16.02.1994	NONE	
CN1234367 A	10.11.1999	NONE	
CN1458072A	26.11.2003	NONE	
CN86104026A	06.12.1987	NONE	
CN1378007A	06.11.2002	NONE	•

Form PCT/ISA /210 (patent family annex) (April 2005)

#### 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2005/000132

#### A. 主题的分类

IPC7 C08L1/02 C08L5/00 C08B37/00 C07H3/00 C07H5/06 C07H23/00 C05F5/00, C05F11/00 D06M15/03 A23K1/02 A23K1/06 A61L15/08 A61L24/08 A61K7/16 B01J20/24 B01D53/34 B01D71/08

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

#### B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC7 C08L1 C08L5 C08B37 C07H3 C07H5 C07H23 C05F5 C05F11 D06M15 A23K1 A61L15 A61L24 A61K7 B01J20 B01D53 B01D71

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))

#### C. 相关文件

0. 14303011		
类 型*	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求
x	CN1081930A (HUAD-N)16.02 月.1994(16.02.1994),实施例 2	1-7、30
x	CN1234367 A(FUJI-N)10.11 月.1999(10.11.1999),实施例 1	1、5-7、30
x	CN1458072A (QIUM-I)26.11 月.2003(26.11.2003)说明书第 3 页第 6 行一第 6 页第 30 行	1、5-8、30
x	CN86104026A (UYNW-N)06.12 月.1987(06.12.1987)说明书第 1 页第 13 行—第 2 页第 1 行	1、5-8、20
x	CN1378007A (LINY-I)06.11 月.2002(06.11.2002)实施例 [	1, 5-7, 20

#### ☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

- \* 引用文件的具体类型:
- "A"认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
- "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
- "L"可能对优先权要求构成怀疑的文件,或为确定另一篇 引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引 用的文件
- "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
- "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权目的文件

#### 図 见同族专利附件。

- "T" 在申请日或优先权日之后公布,与申请不相抵触,但为了 理解发明之理论或原理的在后文件
- "X" 特别相关的文件,单独考虑该文件,认定要求保护的 发明不是新颖的或不具有创造性
- "Y"特别相关的文件,当该文件与另一篇或者多篇该类文件 结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
- "&"同族专利的文件

国际检索报告邮寄日期

国际检索实际完成的日期

25.4 月 2005(25.04.2005)

26 · 5月 2005 (2 6 · 0.5 · 200 5)

受权官员 寿建宏

电话号码: (86-10)62085557

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

PCT/ISA/210 表(第 2 页) (2005 年 4 月)

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2005/000132

第II 栏	关于某些权利要求不能作为检索主题的意见(接第 1 页第 2 项)
按条约	17(2)(a)对某些权利要求未作国际检索报告的理由如下:
1.	权利要求:
	因为它们涉及到不要求本国际检索单位进行检索的主题,即:
2. 🗆	权利要求: 因为它们涉及到国际申请中不符合规定的要求的部分,以致不能进行任何有意义的国际检索, 具体地说:
3. 🖂	权利要求:
	因为它们是从属权利要求,并且没有按照细则 6.4(a)第 2 句和第 3 句的要求撰写。
第III 栏	
	检索单位在该国际申请中发现多项发明,即:
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	权利要求 1 和权利要求 15-30
1.	由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费,本国际检索报告针对全部可作检索的权利要求。
2. 🛚	由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索,本国际检索单位未通知缴纳任何附加费。
3.	由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费,本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求。具体地说,是权利要求:
4.	申请人未按时缴纳被要求的附加检索费。因此,本国际检索报告仅涉及权利要求中首次提及的发明;包含该发明的权利要求是:
关于异议	以的说明: □ 中请人缴纳了附加检索费,同时提交了异议书,缴纳了异议费。
	□ 申请人缴纳了附加检索费,同时提交了异议书,但未缴纳异议费。
	□ 缴纳附加检索费时未提交异议书。

## 国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2005/000132

と 型	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求
х	分子科学学报第 13 卷第 03 期, 1997 年出版	1、5-8
	(清华同方光盘有限公司,中国北京,100084)	
	周亚光, "壳聚糖交联膜结构及性能的研究"	
	第 168-169 页	
	·	

# 国际检索报告 关于同族专利的信息

国际申请号 PCT/CN2005/000132

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1081930A	16.02.1994	无	
CN1234367 A	10.11.1999	无	
CN1458072A	26.11.2003	无	
CN86104026A	06.12.1987	无	
CN1378007A	06.11.2002	无	